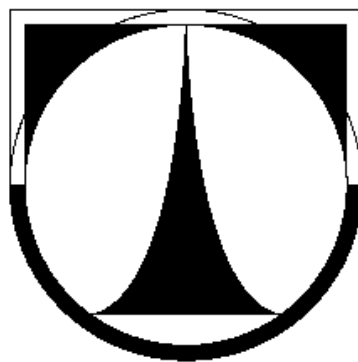


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
FAKULTA TEXTILNÍ



# DIPLOMOVÁ PRÁCE

**LIBEREC 2012**

**SIMONA ENDLEROVÁ**

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **FAKULTA TEXTILNÍ**

Studijní program: M3106 Textil

Studijní obor: 3106R007 Textilní materiálové inženýrství

### **ANALÝZA VLASTNOSTÍ TERMOSETOVÝCH KOMPOZITŮ VYZTUŽENÝCH RECYKLOVANÝMI UHLÍKOVÝMI VLÁKNY**

### **PROPERTY ANALYSIS OF RECYCLED CARBON FIBER REINFORCED THERMOSETS**

Simona Endlerová

KTM – 592

**Vedoucí diplomové práce:** Ing. Blanka Tomková Ph.D.

**Rozsah práce:**

Počet stran textu ..... 76

Počet obrázků ..... 50

Počet tabulek ..... 14

Počet příloh ..... 4

## **Prohlášení**

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci, dne 16. prosince 2011

.....

Podpis

## **Poděkování**

Děkuji vedoucí diplomové práce paní Ing. Blance Tomkové, Ph.D. za odbornou pomoc, cenné rady a připomínky při realizaci této práce. Dále děkuji paní Ing. Pavlíně Munzarové za všestrannou pomoc zejména při výrobě kompozitů a paní Ing. Miroslavě Maršálkové, Ing. Janě Salačové Ph.D a Ing. Janě Grabmüllerové za pomoc při realizaci experimentů.

Chtěla bych také poděkovat své rodině a blízkým za podporu v průběhu celého studia.

## **Anotace**

Cílem této práce bylo zjistit, jestli je možné využít recyklovaná uhlíková vlákna pro stejné aplikace jako vlákna původní, popř. najít další oblasti využití těchto nákladně recyklovaných vláken separovaných v kontinuální formě. Nejprve byly určeny základní materiálové a mechanické vlastnosti původních a recyklovaných uhlíkových vláken použitých pro výrobu kompozitů a následovala výroba epoxidových kompozitů vyztužených těmito vlákny. Byla analyzována jejich mikrostruktura, materiálové, elektrické a mechanické vlastnosti. V závěru byla vyhodnocena vhodnost použití recyklovaných vláken pro vybrané technologie.

## **Annotation**

The aim of this thesis was to examine the applicability of recycled carbon fibres in the same carbon/epoxy applications as the virgin ones or to find further suitable fields of using of these costly recycled fibres separated in their continual form. First, the basic mechanical and material parameters of both the virgin and recycled carbon fibres were analysed. The manufacturing of epoxy composites reinforced by these fibres followed. Next their microstructure, material, electrical and mechanical properties were analysed. Finally, applicability of recycled fibers for special chosen technologies was evaluated.

## **Klíčová slova:**

Recyklovaná uhlíková vlákna, epoxidová pryskyřice, kompozity, mikrostruktura, mechanické vlastnosti, materiálové vlastnosti.

## **Key words:**

Recycled carbon fibers, epoxy resin, composites, microstructure, mechanical properties, material properties.

## Seznam použitých zkratk a značek

A	ampérmetr
Ag	stříbro
AFRA	Aircraft Fleet Recycling Association
Ar	argon
Au	zlato
BMC	Bulk Molding Compound
CF	carbon fiber
CFRP	carbon fiber reinforced plastic
EP	epoxid
EOL	end-of-life components
HM	vysoký modul
HS	vysoká pevnost
IM	střední modul
IS	interval spolehlivosti
N <sub>2</sub>	dušík
PAN	polyakrylonitril
PAMELA	Process for Advanced Management of End-of-life Aircraft
PF	fenolická pryskyřice
Pt	platina
RCF	recycled carbon fiber
SHM	extrémně vysoký modul pružnosti
UP	nenasycený polyester
VE	vinylester
VZLÚ	Výzkumný a zkušební letecký ústav v Praze
PA	polyamid
PAI	polyamidoimid
PC	polykarbonát
PE	polyetylén
PEI	polyetherimid
PET	polyetyléntereftalát
PI	polyimid
PP	polypropylen
PPS	polyfenylensulfid
REM	rastrovací elektronový mikroskop
RFI	Resin Film Infusion
RTM	Resin Transfer Molding
SMC	Sheet Molding Compound
TMC	Thick Molding Compound
VARTM	Vacuum Assisted RTM
VBM	Vacuum Bag Molding

## Seznam použitých symbolů

$A_{max}$	maximální průhyb [mm]
$d$	průměr vlákna [ $\mu\text{m}$ ]
$E$	modul pružnosti v tahu [GPa]
$F$	síla [N]
$F_{max}$	maximální síla [N]
$F_s$	měrná síla [N/tex]
$h$	tloušťka kompozitu [cm]
$I$	proud [A]
$l$	vzdálenost elektrod [m]
$\Delta l$	protažení do přetrhu [mm]
$M_K$	hmotnost pyknometru naplněného destilovanou vodou [g]
$M_{KV}$	hmotnost pyknometru naplněného destilovanou vodou a vlákny [g]
$M_{vl}$	hmotnost vláken [g]
$o$	střední obvod [m]
$R$	odpor [ $\Omega$ ]
$R_s$	povrchový odpor [ $\Omega$ ]
$R_v$	objemový odpor [ $\Omega$ ]
$S$	plocha elektrod [ $\text{cm}^2$ ]
$T$	jemnost [tex]
$T_g$	teplota zesklnění [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$U$	napětí [V]
$V_m$	objemový podíl matrice [-]
$V_f$	objemový podíl vláken [-]
$\varepsilon$	tažnost [%]
$\rho$	měrná hmotnost [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]
$\rho_{kap}$	měrná hmotnost kapaliny [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]
$\rho_s$	povrchová rezistivita [ $\Omega$ ]
$\rho_v$	objemová rezistivita [ $\Omega\text{cm}$ ]
$\sigma$	pevnost v tahu [GPa]
$\sigma_o$	pevnost v ohybu [Mpa]
$\theta$	úhel smáčení [ $^{\circ}$ ]

# OBSAH

<b>ÚVOD</b>	<b>10</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>11</b>
<b>1.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY</b>	<b>11</b>
<b>1.2 VYZTUŽUJÍCÍ UHLÍKOVÁ VLÁKNA</b>	<b>12</b>
1.2.1 Výroba uhlíkových vláken	12
1.2.1.1 Uhlíková vlákna z PAN	13
1.2.1.2 Uhlíková vlákna ze smol	14
1.2.1.3 Úprava povrchu uhlíkových vláken	14
1.2.2 Struktura uhlíkových vláken	15
1.2.2.1 Mikrostruktura uhlíkových vláken z PAN	16
1.2.2.2 Mikrostruktura uhlíkových vláken ze smol	16
1.2.3 Vlastnosti uhlíkových vláken	17
1.2.4 Trh s uhlíkovými vlákny	18
<b>1.3 MATRICE</b>	<b>21</b>
1.3.1 Termosety	21
1.3.2 Termoplasty	23
<b>1.4 TECHNOLOGIE VÝROBY KOMPOZITŮ</b>	<b>23</b>
1.4.1 Pultruze	24
1.4.2 SMC (“Sheet Molding Compound”)	25
1.4.3 RTM (“Resin Transfer Molding”)	26
1.4.4 Navíjení šroubovicové za mokra	26
1.4.5 RFI (“Resin Film Infusion”)	27
1.4.6 IM (“Injection Molding”)	28
<b>1.5 RECYKLACE CFRP</b>	<b>29</b>
1.5.1 Mechanická recyklace	31
1.5.2 Pyrolýza	31
1.5.3 Mikrovlnná pyrolýza (“Microwave Treatment”)	31
1.5.4 Katalytická přeměna (“Catalytic Conversion Process”)	32
1.5.5 Vakuová pyrolýza (“Vacuum Pyrolysis Processing”)	32
1.5.6 Oxidace (“Oxidation in fluidised bed”)	33



1.5.7 Recyklace pomocí lázně roztavené soli (“Molten salt treatment”) ...	34
1.5.8 Chemická recyklace .....	34
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ .....</b>	<b>35</b>
2.1.1 Uhlíková vlákna T800H .....	35
2.1.2 Recyklovaná uhlíková vlákna .....	36
2.1.3 Epoxidová pryskyřice LH 288 .....	38
2.1.4 Výroba kompozitů .....	38
<b>2.2 POUŽITÉ TESTOVACÍ METODY .....</b>	<b>41</b>
2.2.1 Stanovení průměru vláken .....	41
2.2.2 Stanovení měrné hmotnosti .....	42
2.2.3 Měření pevnosti a tažnosti jednotlivých vláken .....	43
2.2.4 Nepřímá měření .....	43
2.2.5 Mikrofotografie uhlíkových vláken a kompozitů .....	44
2.2.6 Zkouška smáčivosti pomocí obrazové analýzy NIS-Elements .....	45
2.2.7 Měření rezistivity dle normy ČSN EN 61340 – 5 .....	47
2.2.8 Zkouška ohybem .....	48
<b>2.3 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>50</b>
2.3.1 Průměr vláken .....	50
2.3.2 Měrná hmotnost vláken .....	51
2.3.3 Pevnost a tažnost vláken .....	52
2.3.4 Vypočítané parametry vláken .....	54
2.3.5 Mikrostruktura uhlíkových vláken .....	55
2.3.6 Smáčení vlákenné vrstvy .....	57
2.3.7 Smáčení kompozitů .....	59
2.3.8 Povrchová rezistivita .....	60
2.3.9 Objemová rezistivita .....	62
2.3.10 Mechanické vlastnosti kompozitů .....	63
2.3.11 Mikrostruktura kompozitů .....	66
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>69</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>71</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>74</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>76</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>76</b>

# ÚVOD

Kompozity vyztužené uhlíkovými vlákny v epoxidové matrici jsou jedny z nejlepších konstrukčních materiálů, zvláště vezmeme-li v úvahu poměr mezi jejich pevnostními charakteristikami a měrnou hmotností. Oblast aplikací těchto materiálů se rok od roku rozšiřuje. S jejich rostoucí oblibou ovšem vystupuje otázka, jak naložit s těmito materiály po uplynutí doby jejich životnosti. Nejlepším způsobem je opětovné využití druhotných surovin pro výrobu nových kompozitních výrobků. Vzhledem k tomu, že tyto kompozitní materiály obsahují drahé uhlíkové vláknové výztuže, je snahou výzkumníků najít způsob, jak tato vlákna recyklovat ze stávajících kompozitů pokud možno v co nejzachovalejším stavu.

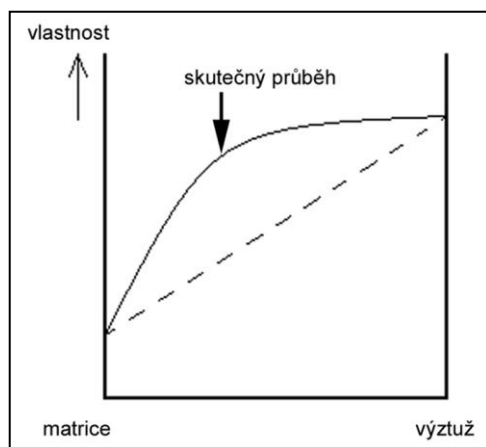
Dnes existuje několik technologií, jak tato vlákna opětovně získat tepelnou nebo chemickou degradací termosetové pryskyřice, ale takto separovaná vlákna jsou většinou ve formě krátkých vláken. Proto byl ve Výzkumném a zkušebním leteckém ústavu v Praze vyvíjen modifikovaný proces tepelné degradace termosetových matric, který umožňuje separaci kontinuálních uhlíkových vláken. Vzhledem k tomu, že je to proces poměrně drahý, rozšíření tohoto postupu z laboratoře do praktické výroby vyžaduje další výzkum, zaměřený na kvalitu vlastností recyklovaných vláken a ekonomickou výhodnost jejich využití.

Cílem předložené diplomové práce bylo proto zjistit, zda je možné takto recyklovaná kontinuální uhlíková vlákna opět využít pro stejné aplikace jako uhlíková vlákna původní (nerecyklovaná). Byly analyzovány možnosti zachování požadovaných vlastností kompozitů uhlík/epoxid při použití tohoto typu výztuže a provedena experimentální měření k ověření teoretických předpokladů o dalším využití těchto vláken. Na závěr byly získané výsledky vyhodnoceny a byly navrženy další postupy.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály (kompozity) jsou heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze (složka) v kompozitu spojitá a nazývá se matrice. Fází, která je nespojitá, nazýváme výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) a hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení těchto vlastností. Rozhraní mezi matricí a výztuží tvoří tzv. mezifáze, která zprostředkovává přenos vnějšího napětí mezi uvedenými složkami. Její kvalita výrazně ovlivňuje vlastnosti kompozitního materiálu. Pro konstrukční kompozity je charakteristický tzv. synergický efekt, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou lepší než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek (viz obr.1) [1].



Obr. 1 Synergické chování složek kompozitu [1]

Jestliže do matrice tvořené pryskyřicí či plastem přidáme výztuž ve formě vláken, která mají vysokou tuhost, pevnost a teplotní stabilitu, získáme zcela novou, unikátní skupinu materiálů kombinujících synergicky mechanické vlastnosti výztuže se snadností zpracování polymerů. Tato skupina materiálů se nazývá vláknové polymerní kompozity či vláknové kompozity s polymerními matricemi, které jsou předmětem této práce. Podle délky vláken je lze rozdělit do dvou skupin. Kompozity vyztužené krátkými vlákny tzv. krátkovláknové (poměr délka/průměr je  $< 100$ ) a kompozity vyztužené dlouhými vlákny tzv. dlouhovláknové (délka/průměr je  $> 100$  či kontinuální vlákna, tj. vlákna s délkou rovnou rozměrům celého dílce) [2].

## 1.2 VYZTUŽUJÍCÍ UHLÍKOVÁ VLÁKNA

Jak již bylo uvedeno v kapitole 1.1, úkolem výztuže v kompozitním materiálu je především zajistit mechanické vlastnosti materiálu jako je pevnost a tuhost. Avšak i elektrické, tepelné a další vlastnosti závisejí na výztuži, a proto typ výztuže má klíčový vliv na vlastnosti kompozitu. Největší pevnost a tuhost dosahují vláknové kompozity s kontinuálními vlákny. Kontinuální vlákna mohou být např. skleněná, uhlíková, polymerní, proteinová, bórová, keramická nebo kovová [3]. V našem případě se zaměříme na vlákna uhlíková, jelikož budeme analyzovat kompozity vyztužené právě těmito speciálními vlákny.

Uhlíková vlákna se stala důležitou součástí řady konstrukčních materiálů. Tato lesklá černá vlákna jsou tvořena převážně z atomů uhlíku spojených v dlouhých grafitových krystalech, které jsou více či méně orientovány paralelně k ose vlákna. Toto krystalové uspořádání poskytuje vláknům výjimečné vlastnosti. Uhlíková vlákna jsou materiálem s vysokou pevností v tahu, vysokým modulem pružnosti a poměrně nízkou hustotou (1600-2200 kg/m<sup>3</sup>). Specifickými vlastnostmi jsou srovnatelné s materiály jako je ocel, jenže jsou cca 5x lehčí, navíc jsou elektricky vodivá a odolná vůči mechanickému či chemickému poškození.

Uhlíkové vlákno je nejvíce používané jako výztuž v kompozitních materiálech, které se používají při výrobě částí letadel, závodních vozidel (Formule 1), sportovního vybavení jako jsou závodní kola, listů větrných generátorů, a dalších součástí, které jsou hodně mechanicky namáhány. Uhlíková vlákna nacházejí též uplatnění u ozbrojených složek (výroba neprůstřelných vest), při výrobě hudebních nástrojů, membrán apod. [4].

### 1.2.1 Výroba uhlíkových vláken

Uhlíková vlákna mají dlouhou výrobní tradici sahající až do doby Edisona, který v roce 1878 vyrobil neúmyslně první uhlíkové vlákno. Převodl bavlnu a později bambusové odřezky na uhlíková vlákna použitá v elektrických žárovkách. Po roce 1910 průmysl vyrábějící lampy začal používat wolframová vlákna a tím byla produkce uhlíkových vláken ukončena. Zájem o uhlíková vlákna byl obnoven kolem roku 1950.

Uhlíková vlákna se dnes vyrábějí převážně pyrolýzou z polymerních prekurzorů, které jsou charakteristické dlouhými řetězci molekul spojených atomy uhlíku. Mezi tyto prekurzory patří viskózní vlákna, polyakrylonitrilová vlákna (PAN

vlákna) a vlákna na bázi smol z dehtu jako zbytků krakování ropy. Viskóza se dnes téměř nepoužívá, jelikož při její pyrolýze dochází k velkým ztrátám hmoty. Výtěžek uhlíkových vláken činí pouze 20–25 %. U PAN prekurzorů je výtěžek 45–50 % a největší výtěžnost mají prekurzory ze smol, která představuje 75–80 %. Příprava těchto prekurzorů spočívá v úpravě výchozího materiálu buď tavným zvlákňováním nebo zvlákňováním z roztoku a následným tažením vlákna do požadovaného průměru [4,5].

#### 1.2.1.1 Uhlíková vlákna z PAN

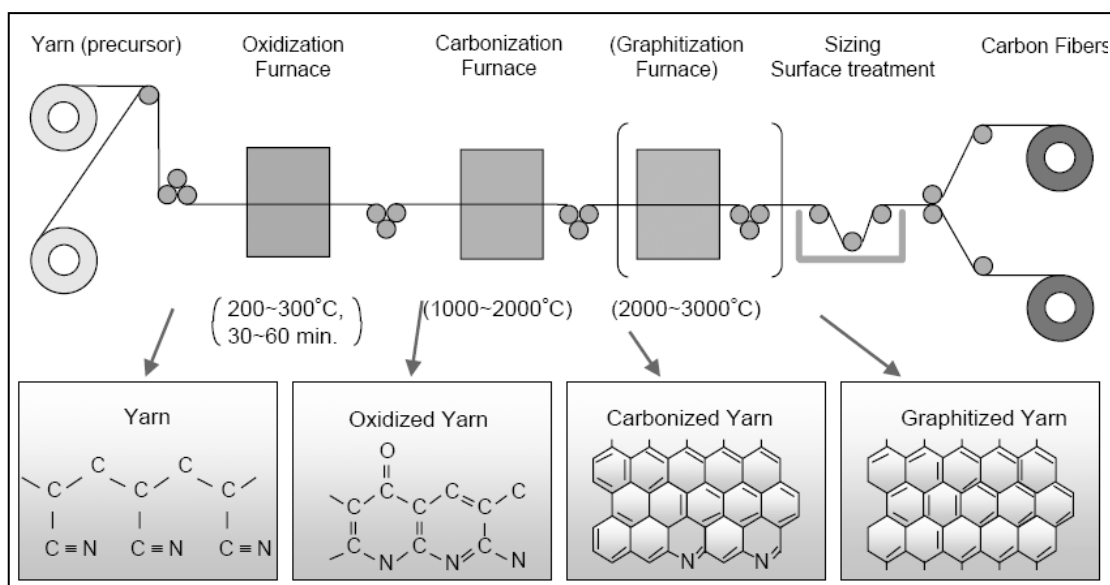
V současné době jsou nejpoužívanější surovinou pro výrobu uhlíkových vláken vlákna na bázi polyakrylonitrilových prekurzorů, z nichž se vyrábí 90 % uhlíkových vláken. Kvalitnější uhlíková vlákna dává kopolymer než-li homopolymer PAN. Postup výroby uhlíkového vlákna z PAN je možno rozdělit do tří hlavních etap [3]:

**Stabilizace PAN vlákna** – probíhá v oxidačním prostředí při teplotě 220 až 300 °C, za současného napínání. Dojde k cyklizaci vazeb v řetězci makromolekuly PAN (vytvoření paralelních žebříčkovitých makromolekul) a k vzájemnému zesílení makromolekul kyslíkovými můstky. Vlákno zčerná a stane se netavitelným.

**Karbonizace** – se uskutečňuje v inertním prostředí ( $N_2$ ) při teplotách od 1000 do 1500 °C. Proběhne odstranění vodíku a snížení obsahu dusíku a kyslíku. Uhlík tvoří 80 až 95 % hmoty. Vlákno dosáhne maximální pevnosti v tahu a vytvoří se hexagonální uhlíková síť.

**Grafitizace** – v inertním prostředí (Ar) při teplotách od 1800 do 3000 °C. Zvýší se obsah uhlíku a umožní se vznik dokonalejších mikrokystalů, což má za následek zvětšení tuhosti vlákna. U standardních vláken z PAN je přírůstek tuhosti dosažen za cenu poklesu pevnosti, jelikož zvětšení velikosti mikrokystalů vede též k zvětšování defektů mezi nimi. Dloužení při grafitizaci je používáno u nejtužších vláken. Dochází ke zmenšení úhlu odklonu mikrokystalů od osy vlákna (tzv. vysokomodulová vlákna z PAN).

Schematický postup výroby uhlíkových vláken a příslušné změny struktury jsou zobrazeny na obrázku 2.



Obr. 2 Postup výroby uhlíkového vlákna z PAN dle [3]

### 1.2.1.2 Uhlíková vlákna ze smol

Smoly jsou izotropní směsi získané jako vedlejší produkty při zpracování černouhelného dehtu a zpracování petroleje. Vlákna připravená z těchto smol jsou izotropní a mají nízké moduly a pevnosti. Jejich mechanické vlastnosti se nezlepší ani když jsou karbonizovány za vysokých teplot. Jediným způsobem jak tyto vlastnosti zlepšit je dloužení ve velmi vysokých teplotách 2700-3000 °C, což je velmi drahý a nepraktický proces. Vlákna z izotropní smoly jsou většinou užívána jako relativně levné plniče v plastech a zlepšují pevnost a nepoddajnost betonu.

Vhodným tepelným zpracováním černouhelných dehtů vzniká termoplastická mezofázová smola (smola s kapalnými krystaly) poskytující špičková, vysoce tuhá a přitom pevná vlákna. V mezofázových smolách jsou aromatické roviny různé molekulové hmotnosti uspořádány paralelně, tj. i v tekuté smole jsou krystaly. Při zvláknování smoly ve viskózním stavu (po zahřátí na potřebnou teplotu) se aromatické roviny orientují podél osy vlákna. Při následné oxidaci vzniká zesíťení a následuje předkarbonizace, karbonizace a grafitizace při teplotách 2500-2700 °C [3,5].

### 1.2.1.3 Úprava povrchu uhlíkových vláken

Po karbonizaci a grafitizaci jsou vlákna podrobována povrchovým úpravám, jejichž cílem je kromě ochrany povrchu (sizing) velmi jemných vláken např. vnesení aktivních skupin na povrch vláken. Tyto skupiny mohou zvyšovat polaritu povrchu a

účastnit se vazebných a nevazebných interakcí s molekulami pojiv v kompozitech. Zvýšení povrchové energie vláken může být dosaženo mírnou oxidací.

Jako sizing se používají např. polymerní povlaky na bázi epoxidů nebo polyimidů. Tato vrstvička látek chrání uhlíková vlákna před poškozením a drží pohromadě monofily. Zároveň ulehčuje pronikání pojiv k povrchu vláken a zajišťuje tak optimální podmínky dalšího zpracování do kompozitů a nebo zpracovatelských útvarů (tkanin, sekaných vláken apod.) [3,6].

### **1.2.2 Struktura uhlíkových vláken**

Je známo, že krystal grafitu je vysoce anizotropní. Ve směru kolmém k bazálním rovinám působí slabé Van der Waalsovy síly, zatímco v rovinách bazálních vrstev, v tzv. aromatických rovinách, jsou atomy uhlíku vázány velmi silnými kovalentními vazbami. Teoretická pevnost grafitového monokrystalu namáhaného tahem ve směru rovnoběžném s bazálními rovinami činí přibližně 100 GPa a teoretický modul pružnosti v tahu je přibližně 1000 GPa.

Polykrystalický grafit s náhodně orientovanými krystaly je měkký a drobivý následkem málo pevných vazeb mezi hustě obsazenými rovinami. Pevnost v tahu je pouze 20 MPa a modul pružnosti v tahu 10 GPa. Při smykovém namáhání ve směru rovnoběžném s rovinami se pevné kovalentní vazby mezi uhlíkovými atomy v bazálních rovinách neporušují a dochází k snadnému pohybu těchto rovin vůči sobě, což je příčinou známého mazacího účinku grafitu.

Jestliže nevzniká skutečná trojrozměrná struktura krystalického grafitu, tak mluvíme o tzv. turbostratickém uhlíku. Zde nejsou hexagonální roviny uspořádány v pravidelné posloupnosti a vzdálenosti mezi aromatickými rovinami jsou potom mírně větší, než je tomu u mřížky grafitu. Vzniká tak náhodně uspořádaná struktura. Ve většině případů uhlíková vlákna vykazují uspořádanost mezi turbostratickou a grafitovou strukturou. Pro tato vlákna je nesprávné používat termín grafitová vlákna [3].

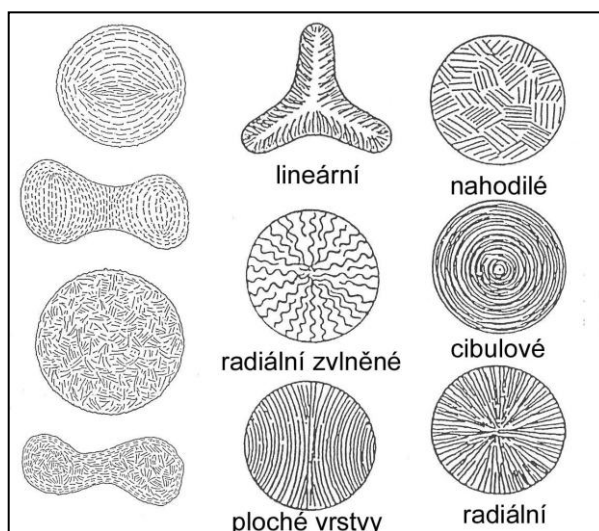
Struktura uhlíkových vláken závisí na povaze výchozího materiálu a na teplotě jeho zpracování. Proto se vnitřní struktura uhlíkových vláken z PAN a ze smol výrazně liší.

### 1.2.2.1 Mikrostruktura uhlíkových vláken z PAN

Ve směru osy vlákna jsou protáhlé mikrokristaly turbostratického uhlíku tvořeny vždy několika paralelními aromatickými rovinami. V příčném řezu vlákna pásy nedosahují větších rozměrů a jsou různě stočeny. V podélném směru vlákna se pás rovnoběžných aromatických rovin jeví jako zvlněný, jelikož mikrokristaly jsou vzájemně natočeny pod malými úhly. Ve vláknech dále nalezneme mikroskopické póry protažené v podélném směru a submikroskopické dutiny mezi jednotlivými mikrokristaly. Následkem malého odklonu aromatických rovin mikrokristalů od podélné osy vlákna je, že vlákna z PAN nedosahují nejvyšších modulů pružnosti, přesto však mají modul pružnosti  $E$  větší než ocel [3].

### 1.2.2.2 Mikrostruktura uhlíkových vláken ze smol

U vláken ze smol vytvářejí aromatické roviny rozměrnější deskovité krystaly turbostratického uhlíku. Krystaly jsou téměř paralelní s osou vlákna (aromatické roviny nejsou zvlněny). Jejich převládající uspořádání v příčném řezu je možno charakterizovat jako radiální, nahodilé, snopkovité (ploché vrstvy), lineární, cibulové nebo smíšené, viz obr. 3. Vedle deskovitých krystalů turbostratického uhlíku nalezneme ve vláknech ze smol též mikroskopické póry ve tvaru polyedrů, menší turbostratické mikrokristaly a polykrystalický grafit [3].



Obr. 3 Model uspořádání grafenových rovin ve struktuře uhlíkových vláken

1. sloupec vlákna z PAN, 2. a 3. sloupec vlákna z mezofázových smol [7]



### 1.2.3 Vlastnosti uhlíkových vláken

Z následujícího přehledu vlastností uhlíkových vláken jsou zřejmé výhody použití těchto vláken v kompozitních materiálech, které jsou používány pro nejrůznější aplikace.

#### Anizotropie vlastností

- Mechanické - Modul pružnosti v tahu ve směru osy vláken se pohybuje řádově ve stovkách GPa, modul ve směru kolmém v desítkách GPa. Pevnost v tahu také výrazně menší ve směru kolmém k ose vlákna než-li podélném.
- Elektrické - Anizotropie elektrického odporu.
- Tepelné - Teplotní roztažnost ve směru osy vlákna má zápornou hodnotu, ve směru kolmém kladnou hodnotu.
  - Tepelná vodivost v podélném směru je největší u vysokomodulových vláken z mezofázových smol.

#### Hustota

- Uhlíková vlákna mají hustotu asi 5x nižší než ocel pohybující se v rozmezí 1600 – 2200 kg/m<sup>3</sup>

#### Průměr vláken

- Vlákná z PAN mají průměr okolo 4 – 8 μm, zatímco vlákna na bázi smol  $\geq 10$  μm.

#### Další vlastnosti

- Křehkost – Malá odolnost proti ohybu. Menší prodloužení při přetržení v porovnání se skleněnými vlákny.
- Odolnost proti únavě, opotřebení a tření. Teplotní rozměrová stabilita.
- Ochrana před elektromagnetickými vlnami (elektromagnetické stínění) a vynikající propustnost rentgenového záření.
- Dobrá chemická stálost a vynikající odolnost kyselinám, alkáliím, solím a různým typům rozpouštědel.
- Biokompatibilita.

Z hlediska konstrukčních aplikací jsou nejdůležitějšími vlastnostmi uhlíkových vláken již zmíněny vysoký modul a pevnost. Modul pružnosti v tahu závisí na dokonalosti a velikosti mikroskopických krystalů a úhlu odchýlení jejich aromatických rovin od osy vlákna. Zatímco pevnost materiálu je určována množstvím defektů

mikrostruktury. Výrobou je možné získat celou řadu vláken od vysoce pevných s nízkým modulem pružnosti až po vlákna s extrémně vysokým modulem pružnosti.

- Vlákna typu HS (vysoce pevná) mají pevnost 4 - 7 GPa, tažnost 1,7 - 2,4 % a modul pružnosti 235-300 GPa.
- Vlákna typu IM (středněmodulová) mají pevnost 3 - 4 GPa, tažnost 1,3 - 1,6 % a modul pružnosti 230 - 300 GPa.
- Vlákna typu HM (vysokomodulová) mají pevnost 1,9 - 3,6 GPa, tažnost 0,4 - 0,7 % a modul pružnosti 350 - 540 GPa.
- Vlákna typu SHM (s extrémně vysokým modulem pružnosti) mají modul pružnosti nad 500 GPa [4].

Rozdělení do těchto kategorií je jen přibližné. Jednotlivé kategorie se překrývají a dochází také k odlišným značením a rozdělením u jednotlivých dodavatelů, vlivem rozmanitosti vlastností těchto vláken.

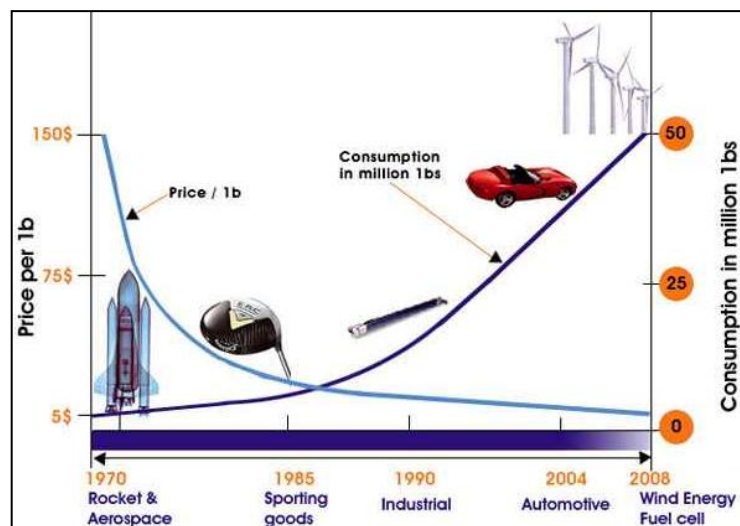
#### 1.2.4 Trh s uhlíkovými vlákny

Světová poptávka po uhlíkových vláknech dosáhl v roce 2008 přibližně 35, 000 tun, očekává se, že do roku 2014 se toto číslo zvýší na dvojnásobek, což představuje nárůst o více než 12 % ročně (viz. tabulka 1).

Tab. 1 Globální poptávka po uhlíkových vláknech v tunách dle [8]

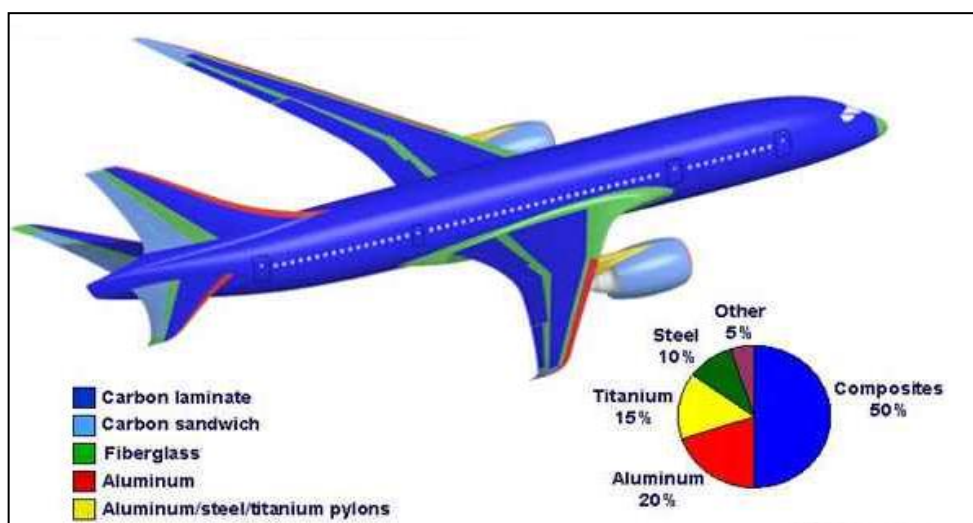
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
<b>Aerospace</b>	5,210	5,830	7,250	9,120	10,700	11,375	12,230	12,870	13,580
<b>Industrial</b>	15,840	18,285	21,215	24,255	27,270	30,690	34,250	38,405	42,445
<b>Sports</b>	6,500	6,750	7,025	7,485	7,970	8,285	8,680	9,015	9,400
<b>Total</b>	27,550	30,865	35,490	40,860	45,940	50,350	55,160	60,290	65,425

Rostoucí poptávka po uhlíkových vláknech je zřejmá i z obrázku 4, kde je zobrazen dlouhodobý světový růst spotřeby uhlíkových vláken v průmyslu do roku 2008 a významný pokles ceny za tato vlákna



Obr. 4 Dlouhodobý světový růst spotřeby uhlíkových vláken [9]

Ačkoli letecký průmysl neodpovídá za největší poptávku po uhlíkových vláknech, stále využívá značné množství CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic). Například nový Boeing 787 “Dreamliner” (obr. 5) je letadlo jehož drak je z 50 % (hmotnostní procenta) vyroben z CFRP, což odpovídá asi 23 tunám uhlíkových vláken na letadlo. Naproti tomu letadlo Boeing 777 obsahuje pouze 12 % kompozitních materiálů. To je významný nárůst použití kompozitů jako hlavního materiálu v letadlech. Boeing samozřejmě není jediné letadlo konstruované z kompozitů. Evropský výrobce letounů Airbus začlenil také velké množství kompozitních materiálů do jeho letadla A380, kde 22 % (hmotnostních) připadá právě na kompozity s uhlíkovými vlákny [10].



Obr. 5 Boeing 787 “Dreamliner” sestávající se z 50 % CFRP [11]

V následujícím přehledu je popsáno konkrétní použití uhlíkových vláken v nejrůznějších odvětvích.

### **Letectví a kosmonautika**

- Letadla - křídla, konstrukční prvky trupů a ocasních ploch, vrtule, zdvihače, palubní mechanismy, disky brzd, podlažní panely, sedadla, potahy, radarová technika
- Rakety - kuželové trysky, kryty a lopatky motorů
- Družice - antény, sluneční bateriové panely, nosné konstrukční prvky

### **Sportovní aplikace**

- Rybářské vybavení – pruty, navíjedla
- Lyžařské vybavení
- Golfové hole
- Rakety – tenisové, badmintonové, squashové
- Vodní sporty - plachetnice, motorové lodě, závodní čluny, stěžení

### **Průmyslový materiál**

- Automobily - spojovací hřídele, odlehčené nádrže, karoserie a výztuhy závodních automobilů, sedadla, ojnice, součásti brzd a brzdového obložení, těsnění
- Motocykly - závodní kukly, tlumící kryty
- Kola - rámy, kola, řídítka
- Části strojů – ložiska, zámky, ozubená kola, řemeny, paže robotů, ostří talířů, rychle rotující součásti, kompresory, textilní stroje
- Elektronika – audio zařízení, parabolická anténa, části CD, membrány reproduktorů
- Výroba energie – turbíny a listy větrných elektráren, nosiče solárních článků, speciální baterie a články, elektrody, stínění elektromagnetického pole, tepelné stínění
- Chemické vybavení – korozi-vzdorné nádoby, tavící vany, filtry
- Zdravotnictví – umělé kosti, náprava šlach, vazů, kůže, krycí desky, kazety, rentgenová zařízení, operativní zařízení, pojízdná křesla
- Stavba – kabely, výztužný betonový materiál, antistatické podlahoviny, mosty
- Další – neprůstřelné vesty, hudební nástroje, části čerpadel odolné korozi, deštníky, helmy atd.

## 1.3 MATRICE

Spojité složka, která zastává funkci pojiva výztuže a chrání křehká vlákna před mechanickým či chemickým poškozením, se nazývá matrice. Druh matrice určuje vlastnosti jako je např. odolnost proti korozi, houževnatost, navlhavost, odolnost proti teplu nebo hořlavost. Při výběru pojiva je tedy potřeba přihlížet k těmto užitným vlastnostem a nesmí být opomenuty ani technologické vlastnosti matric (viskozita, smáčivost vláken, skladovatelnost, reakční rychlost, adheze atd.) a jejich cena.

Většina dnes vyrobených kompozitů používá polymerní matrice. Nicméně, u některých speciálních aplikací se také můžeme setkat s matricemi kovovými a keramickými (včetně skleněných a uhlíkových). Pro kovové matrice je charakteristická tvárnost a houževnatost. Nejvýznamnějšími zástupci jsou lehké slitiny hliníku, hořčíku a titanu. Pro velmi vysoké teploty jsou vyráběny kompozity z matricemi z niklových slitin a pro elektrotechnické účely kompozity z měděnými případně se stříbrnými matricemi. Keramické matrice v kompozitech jsou materiály lehké a většinou velmi tvrdé, avšak poměrně křehké. Kompozity s těmito matricemi patří mezi vysokoteplotní materiály [1].

Tato práce se ovšem zaměřuje na matrice polymerní, jejichž výhodou je především nízká hustota. Tyto matrice se obvykle dělí na reaktoplastové (termosety) a termoplastové, od kterých se někdy odlišuje malá skupina matric z elastomerů, při čemž více než 90 % matric se zhotovuje z reaktoplastů.

### 1.3.1 Termosety

Termosety jsou obvykle dodávány ve formě viskózních tekutin s konzistencí řídkého medu tvořené relativně malými molekulami, které jsou vytvrzeny chemickou reakcí po dodání katalyzátoru a iniciátoru. Vytvrzení probíhá buď za pokojové teploty nebo za zvýšených teplot. Způsob, kterým vytvrzování probíhá do značné míry ovlivňuje vlastnosti výsledného termosetu. Jelikož při vytvrzování dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými malými molekulami, vzniká místo dlouhých lineárních molekul, které jsou charakteristické pro termoplasty, třídimenzionální polymerní síť s různou hustotou. V ideálním případě je celý makroskopický výrobek jedinou makromolekulou. Vytvrzený termoset tedy zůstává v tuhé fázi i po zahřátí, což zvyšuje jeho odolnost proti creepu a vysokým teplotám, i když to na druhé straně

zvyšuje i jeho křehkost a omezuje recyklovatelnost. Tyto materiály však mají mezi konstrukčními aplikacemi vláknových kompozitů naprostou převahu [2].

Nejpoužívanější termosety jsou nenasyčené polyestery (UP), vinylestery (VE), epoxidy (EP) a fenolické pryskyřice (PF). Výhodou nenasyčených polyesterů je kombinace nízké ceny s přiměřeně dobrými vlastnostmi a možnost použití těchto pryskyřic pro všechny technologie. Základní druhy UP pryskyřic jsou orthoftalová (nejnižší cena, maximální pracovní teplota 80 °C), izoftalová (dražší a kvalitnější než orthoftalová, lepší chemická a tepelná odolnost, max. pracovní teplota 90 °C), fumarová (dobrá chemická i tepelná odolnost, max. pracovní teplota 130 °C), chlorftalová (nehořlavá, horší mechanické vlastnosti, max. pracovní teplota 140 °C) a tereftalová (velmi dobrá chemická i tepelná odolnost).

Vinylesterové pryskyřice jsou nenasyčené estery epoxidových pryskyřic. Kompozity s VE pryskyřicemi mají větší mezilaminární smykovou pevnost a větší houževnatost než kompozity s nenasyčenými polyestery. Ve srovnání s UP mají také lepší odolnost proti korozi a teplu, vyšší cenu a pomalejší reakci při vytvrzování.

Zdaleka nejrozšířenějšími polymerními matricemi pro CFRP jsou epoxidové pryskyřice, které jsou použité i v experimentální části této práce. V závislosti na chemické struktuře pryskyřice a použitém tvrdidlu a případných modifikujících složkách mají nejširší rozsah vlastností. Mají dobrou houževnatost (v porovnání s ostatními reaktoplasty), odolnost proti únavě a tečení, výbornou adhezi k vláknům, uspokojivou teplotní odolnost, výtečnou chemickou odolnost, dobré elektrické vlastnosti a malé smrštění při vytvrzování. Epoxidy jsou použitelné pro všechny technologie, ale jsou dražší než UP a VE. Základními druhy epoxidových pryskyřic pro kompozity jsou glycidyl bisfenolu A, novolakové pryskyřice, trifunkční epoxidy a tetrafunkční epoxidy. S rostoucí funkčností epoxidu roste hustota sítě ve vytvrzeném stavu, což spolu s existencí aromatických skupin v řetězci dává větší teplotu skelného přechodu  $T_g$  a tedy i vyšší teplotní odolnost. Epoxidy nejčastěji nalezneme ve vysoce výkonných aplikacích jako je letectví, obrana a sportovní vybavení.

Pro kompozity s výrazně sníženou hořlavostí se používají fenolické pryskyřice, které se vyznačují velmi dobrou rozměrovou stálostí i za zvýšených teplot a mohou přenášet zatížení i při teplotách nad  $T_g$  v důsledku vysoké hustoty zesíťování. Jsou nehořlavé a při expozici v plameni nevyvíjejí kouř.

### 1.3.2 Termoplasty

Termoplasty, kterými jsou například polypropylen (PP), polyetylén (PE), polyamid (PA), polykarbonát (PC), polyetyléntereftalát (PET) a další, jsou tuhé látky, které měknou a tečou při zvýšení teploty. Po ochlazení opět přejdou do pevného skupenství. Charakteristickým strukturním znakem jsou velmi dlouhé molekuly (makromolekuly) vytvořené opakováním stejných strukturních jednotek (několik tisíc až několik milionů). Z toho důvodu bývá tento typ makromolekul označován jako polymer. Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Jejich vzájemné interakce, které zaručují kohezní pevnost polymerního tělesa jsou většinou slabé van der Waalsovské interakce, vodíkové můstky atd. [2].

Výhody termoplastů jako matric ve vláknových kompozitech s kontinuálními vlákny jsou tyto: neomezená skladovací doba, výborná chemická odolnost, neabsorbují vlhkost, velmi dobrá houževnatost oproti nemodifikovaným reaktoplastům a produktivní výroba dílů tvarováním ohřátých desek.

U běžných aplikací, např. v automobilovém průmyslu, se setkáme s levným polypropylenem nebo polyamidem. Špičkové termoplasty jako jsou např. polyimidy (PI), polyamidoimidy (PAI), polyaryletherketony (PEEK), polyetherimidy (PEI), polyfenylensulfid (PPS) teplotní odolností předčí běžné reaktoplasty a jsou nehořlavé. Jejich cena je však vysoká a proto se s nimi setkáme pouze ve vojenském průmyslu a letectví [12].

## 1.4 TECHNOLOGIE VÝROBY KOMPOZITŮ

Pro výrobu konstrukčních materiálů ve formě kompozitů s polymerními, keramickými a dalšími matricemi jsou využívána mechanicky odolná vlákna krátkých rozměrů (pro izotropní výztuže), kontinuální rovnoběžně uspořádané kabílky s řádově tisícovkami (3 až 48) monofilů. Jako textilní útvary jsou dodávány tkaniny, hybridní tkaniny se skleněnými nebo poly-para-aramidovými vlákny. Speciální tkaniny mající přednostní orientaci vláken jsou vyráběna jako non-crimp tkaniny, 3D integrální profily, pásy a proplety. V poslední době se rozšiřuje též využití netkaných textilií.

Technologie výroby kompozitních výrobků z uhlíkových vláken a pojiv je velmi široká. Volba technologie je závislá především na způsobu použití kompozitu, počtu požadovaných výrobků a velikosti a složitosti vyráběných dílců. V úvahu je nutno brát

také výrobní čas, náklady a použitý materiál. Základní dělení všech technologií výroby kompozitů je možné provést podle formy. Jednak je to forma otevřená (jednodílná) a jednak uzavřená (dvoudílná). Výběr kompozitní formy závisí na typu výztuže (krátká vlákna, dlouhá vlákna, 2D textilie apod.) a rozhoduje o odpařování reaktivního ředidla levných UP a VE pryskyřic.

Pro náročné výrobky jsou využívány technologie zajišťující směrové uspořádání vyztužujících vláken - jedná se tedy o pultruzi, dále o lisování předimpregnovaných pásů – prepregů (SMC), tlakové prosycování výztuže předtvarované technologií RTM nebo navíjením. Nejnovější technologie využívají pojiva v tenkých fóliích, z nichž prosycují předem uspořádanou výztuž za vakua (film infusion processes). Tam, kde je požadováno isotropní uspořádání výztuže je využíváno injekční vstřikování termoplastických pojiv [13,14].

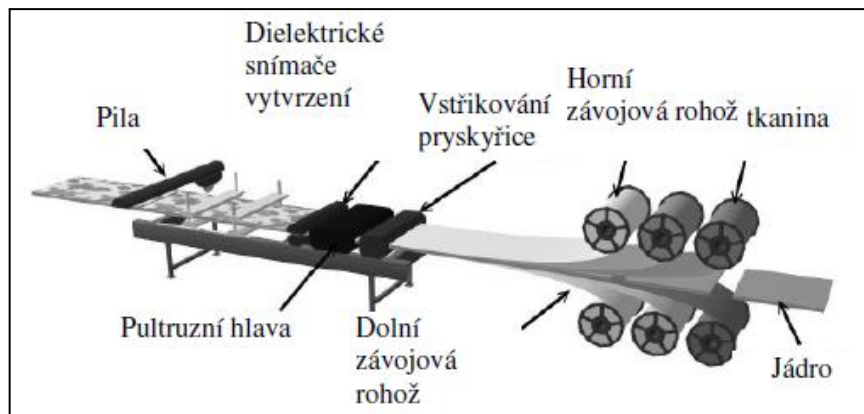
### **1.4.1 Pultruze**

Při klasické pultruzi je výztuž kontinuálně impregnována tekutou UP nebo VE pryskyřicí a vtahována do tvarovací a vytvrzovací hlavy. V ohřívané části vytvrzovací hlavy (indukční ohřev pro uhlíková vlákna) je pryskyřice vytvrzena a hotový profil je odtažován a řezán na potřebnou délku. Stroje obvykle mívají horizontální uspořádání.

U novějších pultruzních strojů je pryskyřice do tvarovací hlavy vstřikována, což zajistí lepší prosycení výztuže a odstranění par reaktivního rozpouštědla při použití UP a VE pryskyřic. Nekonečný profil je řezán na potřebné délky strojní pilou vybavenou diamantovým kotoučem. Pultruzí se vstřikováním lze vyrábět i sendvičové panely, jak ukazuje obrázek 6.

Nyní se pro pultruzi používají i prepregy a velmi kvalitní přímé i zakřivené profily je potom možno použít pro primární prvky letadel. Pultruzí se vyrábějí i křídla bezpilotních letadel. Pultruze prepregů s uhlíkovými vlákny a epoxidovou pryskyřicí je přetržitý proces, protože epoxidová pryskyřice pomaleji reaguje a profil se musí za tlaku nechat vytvrdit alespoň na 70 %, aby mohl být v následující etapě odtažen [14].





Obr. 6 Výroba sendvičových panelů pultruzí se vstřikováním [14]

### 1.4.2 SMC ("Sheet Molding Compound")

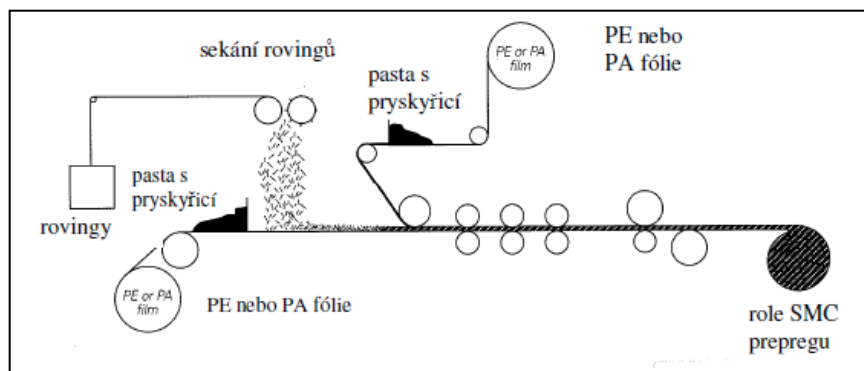
Jedná se o lisovací technologii ve vytápěné ocelové dvoudílné formě. Podle orientace a tvaru výztuže se rozlišují tyto technologie SMC:

SMC - R - "Sheet Molding Compound Random"

SMC- CR - "Sheet Molding Compound, Continuous and Random"

SMC- XMC - "Sheet Molding Compound", vlákna orientována pod  $\pm$  úhly.

Schéma výroby prepregu SMC-R je zobrazeno na obrázku 7. Tento polotovár je vyráběn z UP nebo VE pryskyřice, sekaných vláken (délka 20 až 50 mm), plniv, ztužujících přísad, termoplastického prášku pro dosažení malého až nulového smrštění, maziv a katalyzátoru. Před použitím musí prepreg zrát, aby došlo k chemické reakci ztužujících přísad a pryskyřice. Pryskyřice přitom zvýší svou viskozitu natolik, že neteče, pouze lepí. Potřebný kus prepregu lze odkrojit nožem, při výrobě silnostěnného dílu se na sebe položí několik odříznutých kusů. K získání lepších mechanických vlastností se však používají kontinuální vlákna (SMC - CR nebo SMC - X) [14].

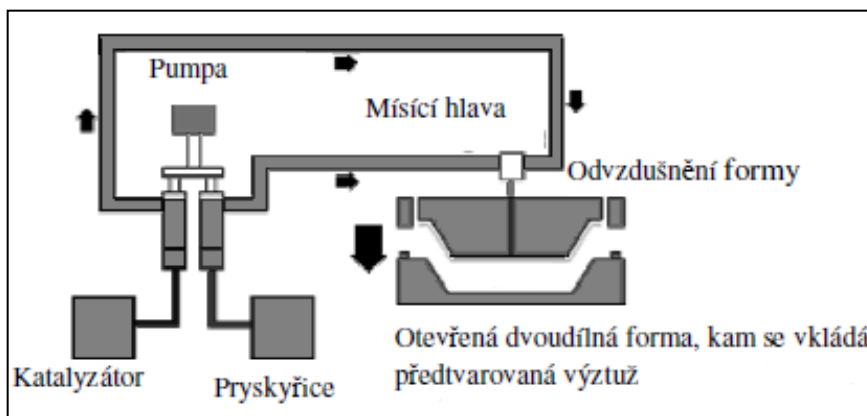


Obr. 7 Výroba prepregu SMC-R [14]

### 1.4.3 RTM (“Resin Transfer Molding”)

Jde o technologii s uzavřenou formou, při které se při použití UP a VE pryskyřic do okolního prostoru neuvolňuje reaktivní rozpouštědlo. Ohřátá pryskyřice a ohřáté tvrdidlo se pomocí nízkotlakých čerpadel dopravují do mísící hlavy bezprostředně před injektáží směsi do ocelové nebo hliníkové formy. Výhodou RTM je, že oba povrchy dílu jsou hladké a rozměry dílu jsou přesné. Podíl vyztužujících vláken (a tedy mechanické vlastnosti dílu) je obvykle menší než při kladení jednosměrných prepregů, při navíjení a při pultruzi. Jako výztuž se používají tkaniny nebo rohože. Výztuž je obvykle předtvarována. Schéma RTM ukazuje obrázek 8.

Modifikací klasické technologie RTM, získáme technologii VARTM (“Vacuum Assisted RTM”), kdy k prosycení výztuže napomáhá vakuum. Výhodou této technologie je díky nižším tlakům možnost konstruovat formy méně robustní, což umožňuje výrobu i větších dílců [14].



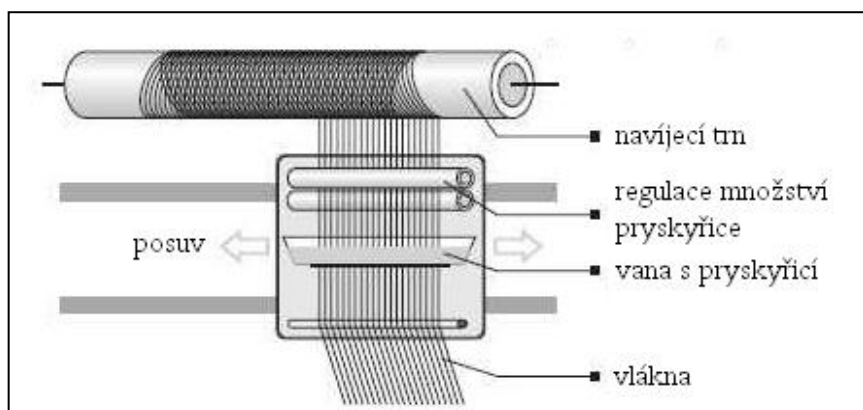
Obr. 8 Schéma technologie RTM [14]

### 1.4.4 Navíjení šroubovicové za mokra

Navíjení rovingů (obr. 9) smočených v pryskyřici (obvykle se v pryskyřici brodí pouze kotouč a přes jeho horní povrch se vedou vlákna) je používáno při výrobě rotačních i nerotačních nádob s konvexními povrchy (trubky a těla raket). Vhodné orientace vláken ve stěně nádoby je dosahováno volbou rychlosti posuvu kladecího ústrojí při dané rychlosti otáčení jádra (trnu) ve tvaru výrobku. Optimální množství pryskyřice je dosahováno průchodem namočeného rovingu „tryskou“, která

přebytečnou pryskyřici odstraní a volbou vhodného tahového napětí v navíjeném rovingu.

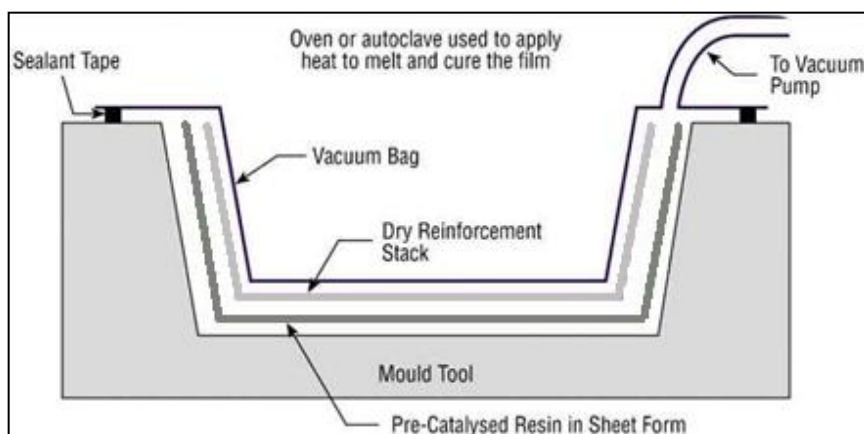
Použití prepregů při technologii navíjení zaručuje reprodukovatelné mechanické vlastnosti výrobků. Termoplastické prepregy v podobě úzkého pásu jsou používány pro sportovní náčiní (golfové hole, rybářské pruty) [14].



Obr. 9 Technologie navíjení [15]

#### 1.4.5 RFI (“Resin Film Infusion”)

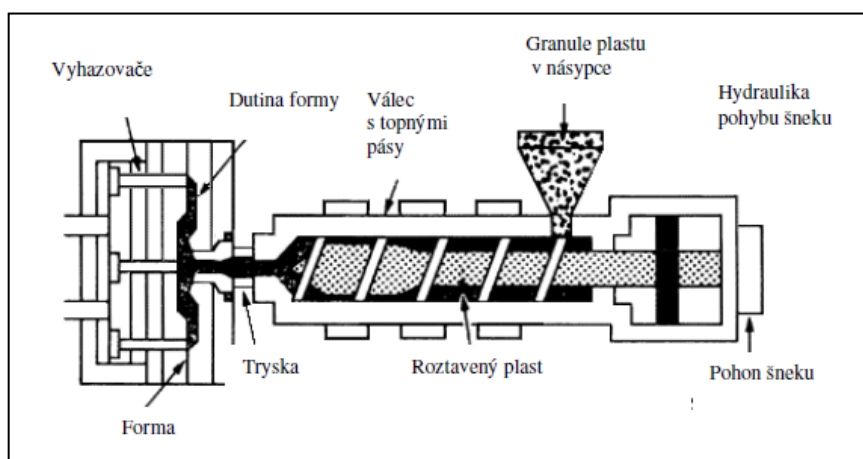
Je to proces, při němž jsou suché vrstvy výztuže prokládány vrstvami filmu pryskyřice značné viskozity (viz. obrázek 10). Během vytvrzování za zvýšené teploty a ve vakuu pryskyřice teče jen na krátkou vzdálenost a proto tento proces není zařazen mezi ostatní infuzní metody. V této technologii se obvykle setkáme pouze s epoxidovou pryskyřicí a využití nalezneme v konstrukčních prvcích letadel [14].



Obr. 10 Technologie RFI [16]

### 1.4.6 IM (“Injection Molding”)

V této technologii dochází ke vstřikování suspenze taveniny termoplastu a krátkých vláken (6 až 12 mm) do formy. Krátkovláknenný kompozit se uplatňuje jako konstrukční materiál tam, kde vzhledem k požadavkům na tuhost, pevnost a rozměrovou stabilitu za vyšších teplot nelze použít termoplast nevyztužený a kde výlisky z plechů nebo odlitky ze slitin kovů jsou ekonomicky i funkčně nevýhodné. Výrobky jsou lehké a mají dobré jak elektrické, tak tepelné izolační vlastnosti. Výstřik se zhotovuje na vstřikovacím stroji, jehož schéma je znázorněno na obrázku 11. Během tavení plastu otáčející se šnek odjíždí doprava a po zastavení otáčení a pohybu šneku doleva se tavenina vstříkne do formy [14].



Obr. 11 Technologie IM [14]

Další vybrané metody přípravy vláknenných kompozitů jsou uvedeny níže.

#### **Ruční kladení za mokra**

- ruční kladení výztuže na otevřenou formu pro výrobu i velmi rozměrných dílů ATP (“Automated Tape Laying”), strojní kladení prepregů
- technologie s použitím kladecích strojů určená pro sériovou výrobu kompozitů v leteckém průmyslu

#### **Navíjení pólové za mokra**

- stroje používají otáčivou tenkostěnnou formu, vlákna jsou kladena i v oblasti pólů formy

### **Pulforming**

- výroba zakřivených profilů kombinací pultruze a BMC

### **Stříkání**

- na otevřenou formu se stříká směs katalyzované pryskyřice a krátkých vláken pomocí stříkací pistole

### **VBM** (“Vacuum Bag Molding”)

- tkanina je prosycena pryskyřicí tlakem okolního vzduchu a pryskyřice vytvrzena zvýšenou teplotou

### **DBV** (“Double Bag Vacuum”)

- technologie vhodná pro prepregy s pryskyřicí uvolňující při vytvrzování velké množství plynných produktů

### **BMC** (“Bulk Molding Compound”)

- směs pryskyřice a krátkých vláken, používaná pro lisování

### **DMC** (“Dough Molding Compound”)

- lisuje se těstovitá hmota

### **TMC** (“Thick Molding Compound”)

- obdoba SMC, ale s větší tloušťkou prepregu

### **CCM** (“Continual Compression Molding”)

- kontinuální lisování panelů a zakřivených profilů

### **LPMC** (“Low Pressure Molding Compound”)

- směs pro nízkotlaké lisování, u které je polotuhá konzistence získána pomocí krystalizující přísady

### **SCRIMP** (“Seeman Composite Resin Infusion Molding Process”)

- infuzní technologie pro výrobu velkoplošných výrobků [14].

## **1.5 RECYKLACE CFRP**

Vzhledem k tomu, že spotřeba CFRP roste v posledních letech značným tempem (viz. kapitola 1.2.4), dochází k akumulaci kompozitního odpadu. Běžnými zdroji odpadu jsou zastaralé prepregy, testované materiály, odpad po ukončení životnosti výrobků z kompozitů EOL (end-of-life components) a výrobní odpad, na který připadá 40 % z celého objemu vygenerovaného odpadu. V současné době je převážná většina tohoto odpadu ukládána na skládky, což je neuspokojivé řešení jak z

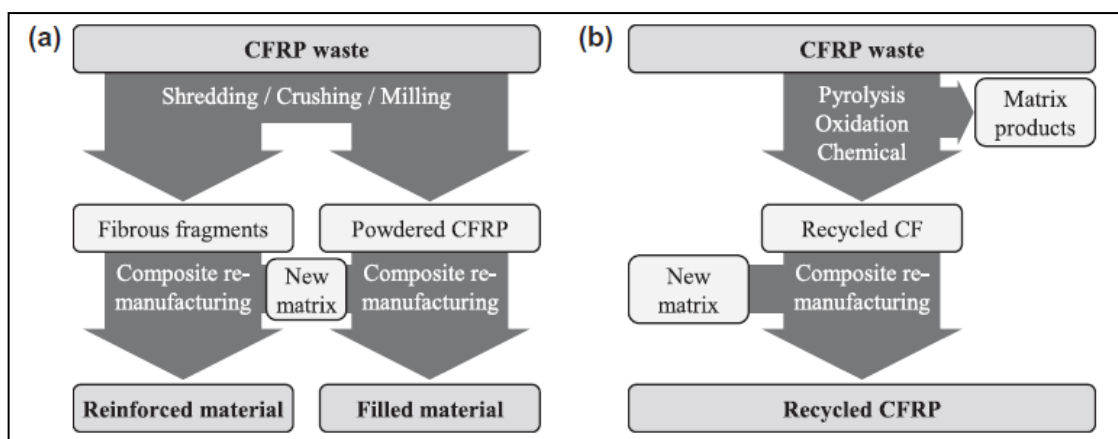
hlediska ekologického tak i ekonomického, neboť cena uhlíkových vláken je stále velmi vysoká. Problém se skládkováním organických materiálů vedl dva největší světové výrobce letadel The Boeing company a Airbus k vytvoření organizací zabývajících se řešením tohoto problému:

Aircraft Fleet Recycling Association (AFRA),

Process for Advanced Management of End-of-life Aircraft (PAMELA).

Všichni členové, ať už výše zmíněných či jiných organizací zabývajících se touto problematikou, mají stejný cíl a to znovuzavedení EOL materiálů zpět do komerční výroby a proto jsou stále progresivnější ve výzkumu recyklačních technik k obnově uhlíkových vláken.

Recyklace kompozitních materiálů s termoplastickou matricí je obtížným úkolem jak z technického i ekonomického hlediska v porovnání se situací materiálů termoplastického charakteru, které mohou být přepracovány přetavením. Nicméně na mnoha technikách se pracuje a hlavními typy jsou mechanická recyklace a obnova vláken pomocí pyrolýzy, chemikálií či oxidace (viz. schéma na obr. 12). Těmito technologiím můžou předcházet operace jako je např. čištění a mechanické zpracování kompozitního odpadu na vhodné rozměry [17].



Obr. 12 Hlavní technologie recyklace CFRP: (a) mechanická recyklace, (b) obnova vláken [17]

### **1.5.1 Mechanická recyklace**

Mechanická recyklace je nejjednodušší způsob opětovného použití CFRP odpadů. Tato technologie zahrnuje zpracování kompozitů drcením, řezáním, mletím a dalšími podobnými mechanickými postupy. Práškové produkty mohou být využity jako plnivo v procesech SMC a BMC. Typickými aplikacemi je však použití tohoto produktu ve stavebním průmyslu jako plnivo syntetického dřeva nebo asfaltu nebo jako minerální zdroj cementu. Tyto výrobky představují nízkohodnotné aplikace a proto je mechanická recyklace většinou používána u polymerů vyztužených skleněnými vlákny [17].

### **1.5.2 Pyrolýza**

Pyrolýza, tepelný rozklad organických molekul v inertní atmosféře, je jedním z nejrozšířenějších recyklačních procesů pro uhlíkové kompozity. Během pyrolýzy se CFRP zahřeje na 450 °C až 700 °C (téměř bez přítomnosti kyslíku), polymerní matrice je štěpena na nízkomolekulární produkty, zatímco uhlíková vlákna zůstávají inertní a jsou nakonec regenerována.

V Británii, Milled Carbon Ltd. (člen AFRA) vývoj této technologie zahájil v roce 2003. Když bylo prokázáno, že jejich kontinuální pyrolýzní proces odstraňuje (v podstatě spálí) veškerou pryskyřici pomocí zvýšené teploty a osvobozuje uhlíková vlákna, společnost Recycled Carbon Fibre Ltd. v roce 2008 tuto technologii zkomercializovala. Jejich pec má kapacitu pro zpracování 2000 tun odpadu z uhlíkových vláken ročně a nabízí recyklovaná uhlíková vlákna (RCF) v mleté, nasekané a granulové formě. [17, 18].

### **1.5.3 Mikrovlnná pyrolýza (“Microwave Treatment”)**

Variací pyrolýzy může být také využití mikrovln, které vede ke zlepšení tepelné účinnosti procesu a tím ke značnému snížení nákladů na zpracování a ekologicky udržitelnému procesu. V této technologii jsou kompozity obvykle vystaveny 3 kW po dobu osmi sekund za účelem obnovy uhlíkových vláken [17].

### 1.5.4 Katalytická přeměna (“Catalytic Conversion Process”)

Adherent Technologies Inc. v Novém Mexiku, také člen AFRA, používá k obnově uhlíkových vláken proces terciální katalytické přeměny. Tento proces využívá depolymerizační katalyzátor (katalytický roztok) k extrakci vláken z CFRP. Jedinečnost tohoto procesu spočívá v zachycení polymerního materiálu a jeho přeměny na nízkomolekulární uhlovodíky. Tyto uhlovodíky mohou být použity jako paliva nebo chemické suroviny. Obrázek 13 ukazuje reaktor používaný v této technologii. Tento reaktor pracuje při nízkých teplotách a tlacích, obvykle 150 °C a 150 psi [19].



Obr. 13 Reaktor pro proces katalytické přeměny [19]

### 1.5.5 Vakuová pyrolýza (“Vacuum Pyrolysis Processing”)

Adherent Technologies Inc. používá také k obnově uhlíkových vláken z CFRP vakuovou pyrolýzní komoru. Tento reaktor může zpracovávat více druhů odpadu, v závislosti na matrici, snadněji než reaktor v předchozí metodě. Nicméně, proces neprodukuje tak čistá vlákna. Na povrchu vláken se vyskytují zuhelnatělé zbytky pryskyřice. Teplota v reaktoru může být nastavena pomocí čtyř plynových hořáků a odpad se přivádí do reaktoru pomocí automatizovaného dopravníku. Rozsáhlé měřicí zařízení teploty a vakua doplňuje tuto zkušební jednotku. Obrázek 14 znázorňuje zkušební vakuový pyrolýzní “Phoenix reaktor” [19].

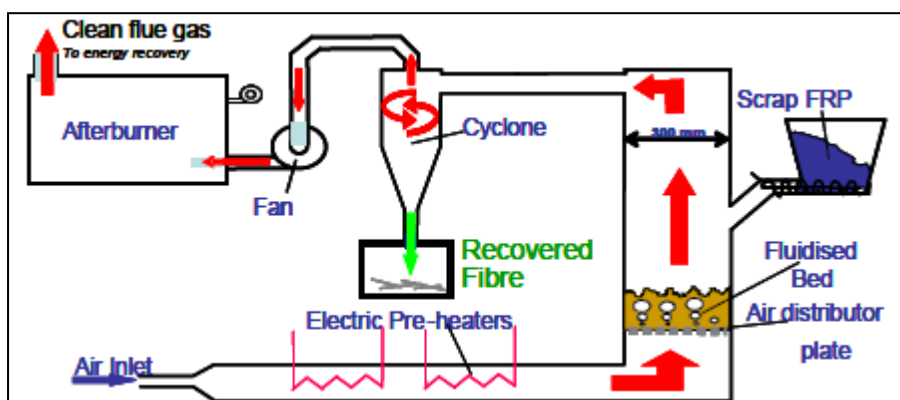




Obr. 14 Phoenix reaktor [19]

### 1.5.6 Oxidace (“Oxidation in fluidised bed”)

Univerzita v Nottinghamu používá k obnově uhlíkových vláken oxidaci ve fluidním lůžku. Cílem tohoto procesu je získat čistá vlákna a plniva ze znečištěného kompozitního odpadu a využít obnovenou polymerní energii. Vlákná, která jsou získávána tímto procesem, jsou krátká a náhodně orientovaná. Kompozitní odpad (zmenšený na přibližně 25 mm velké kousky) je umístěn ve vrstvě křemičitého písku fluidizovaného horkým a na kyslík bohatým vzduchem. Během procesu je polymerní matrice rozložena a obnovená uhlíková vlákna jsou poté oddělena z proudu vzduchu pomocí cyklónu, zatímco těžší kovové součásti se propadají lůžkem. Teplota fluidního lůžka dosahuje 450-500 °C, což způsobuje, že polymer není plně oxidován. K tomu dochází v přídatném hořáku. Na obrázku 15 je zobrazeno schéma tohoto procesu používaného k obnově uhlíkových vláken [17].



Obr. 15 Schéma oxidace ve fluidním lůžku [20]

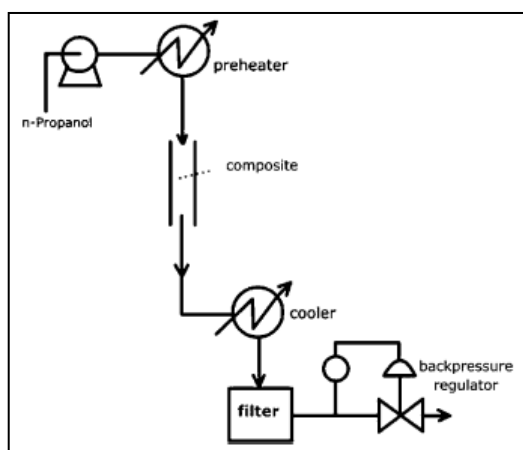
### 1.5.7 Recyklace pomocí lázně roztavené soli (“Molten salt treatment”)

Tento proces používá lázeň roztavené soli, která zabraňuje přístupu kyslíku, při teplotách okolo 400 až 600 °C. Termosetová matrice se depolymerizuje a následně se rozloží, tím dojde k oddělení uhlíkových vláken [21].

### 1.5.8 Chemická recyklace

Při tomto procesu jsou CFRP kompozity vystaveny rozpouštědlům, kyselinám a zásadám při různých teplotách za účelem degradace a následného rozložení polymerní matrice. Nevýhodou této metody je nutnost použití různých chemikálií k rozložení různých typů matric, oplachování vláken po dokončení procesu a chemický odpad.

Jako rozpouštědlo k rozkladu uhlíkového kompozitu s epoxidovou maticí může být použit roztok kyseliny dusičné při teplotě 90 °C. Další technika využívá superkritickou kapalinu. Laboratorní skupina na Univerzitě Nottingham vyšetřovala použití superkritického propanolu k odstranění epoxidové pryskyřice a tato technika byla provedena účinně při teplotě nad 450 °C a tlaku 50 bar. Schéma pro tento systém je ukázán na obr. 16 [17,22].



Obr. 16 Schéma toku superkritického propanolu [22]

## **2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

Cílem experimentální části této práce bylo zjistit, jestli je možné využít recyklovaná uhlíková vlákna pro stejné aplikace jako vlákna původní, popř. najít další oblasti využití těchto nákladně recyklovaných materiálů separovaných v kontinuální formě. Nejprve byly určeny základní materiálové a mechanické vlastnosti uhlíkových vláken (hustoty, jemnosti, pevnosti, tažnosti, moduly apod.) použitých pro výrobu kompozitů. Bylo sledováno, do jaké míry se shodují naměřené hodnoty vybraných vlastností s údaji od výrobce a jak byly uvedené vlastnosti ovlivněny recyklací termosetových kompozitů obsahujících tato vlákna. Na připravených vlákenných vrstvách z analyzovaných vláken byl sledován průběh jejich smáčení pryskyřicí, která byla vybrána ke zhotovení kompozitů. Následovala výroba kompozitů s jednosměrným uspořádáním uhlíkových vláken v laboratoři na Katedře textilních materiálů TU v Liberci a bylo testováno jejich povrchové smáčení, rezistivita a mechanické vlastnosti. Mikrostruktura uhlíkových vláken a zhotovených kompozitů byla studována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Vega.

### **2.1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ**

#### **2.1.1 Uhlíková vlákna T800H**

Pro experiment byla jako kompozitní výztuž použita vlákna T800H od firmy Toray industries, Inc. Právě tato vlákna byla totiž použita v kompozitech, které byly recyklovány ve Výzkumém a zkušebním leteckém ústavu v Praze (VZLÚ) za účelem získání recyklované vlákenné výztuže. Tato výztuž je v této práci opět použita v kompozitech s epoxidovou matricí, jejichž vlastnosti jsou porovnávány s vlastnostmi stejných kompozitů vyztužených originálními vlákny.

Uhlíkové vlákno T800H patří mezi komerčně nejúspěšnější středněmodulová vlákna vyznačující se také vysokou pevností v tahu, vysokou úrovní a vyváženým složením vlastností. T800H bylo navrženo a vyvinuto tak, aby vyhovělo požadavkům leteckých aplikací s ohledem na úsporu hmotnosti. Je použité pro konstrukční materiál primární struktury letadla Boeing 777, včetně kýlové plochy a horizontálního stabilizátoru. TORAYCA® T800H je jediné uhlíkové vlákno, které dosáhlo certifikace od FAA (Federální letecký úřad USA) pro rozhodující komponenty Boeingu 777.

Vláknó vyvinuté původně pro letecké aplikace nalezlo použití také v rekreačních a průmyslových odvětvích a je dostupné v prameni s 6 a 12 tisíci vlákny. Základní parametry tohoto vlákna jsou uvedeny v následující tabulce [23].

Tab. 2 Základní parametry uhlíkového vlákna T800H [23]

Označení	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [GPa]	Tažnost [%]	Jemnost [tex]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Průměr [μm]
T800H	5 490	294	1,9	0,037	1,81	5

### 2.1.2 Recyklovaná uhlíková vlákna

Recyklovaná uhlíková vlákna dodaná VZLÚ byla vyseparovaná z kompozitní desky uhlík-epoxid po její tepelné degradaci. Teploty a atmosféra recyklace pro získání vláken použitých v této práci jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 3 Vzorke uhlíkových vláken dodané VZLÚ, a.s.

Označení vzorku	Teplota recyklace [°C]	Atmosféra
C550°C	550	Standardní (vzduch)
C600°C	600	Standardní (vzduch)

Metoda recyklace, která je ve VZLÚ rozvíjena, je založena na dekompozici zpracovávaného materiálu při relativně vysokých teplotách, při kterých dojde k zplynování polymerní složky kompozitu a vyseparování původní vláknové výztuže. Obnovená vlákna pak tvoří dominantní složku výsledných produktů – tedy samotný recyklát. Toto experimentální zařízení bylo ve VZLÚ zprovozněno v září 2006 a je patrné z obrázku 17. Základem zařízení je teplotní komora (pec), kde v inertní či oxidační atmosféře dochází k teplotnímu rozkladu kompozitních materiálů. Materiál je umístěn v ocelovém koši, který je postaven na podstavci připojenému k vážnímu systému. Plynné produkty jsou vedené potrubím přes škrtící klapku do kondenzační komory chlazené vzduchem a dále pokračují do filtračního systému. Maximálně lze v peci dosáhnout teploty 750 °C [24].

Bylo zjištěno, že pyrolýzní rozklad (v inertní atmosféře dusíku) produkuje vlákna znečištěná zuhelnatělou polymerní matricí, kdežto oxidační rozklad produkuje

čistá vlákna jen s nepatrnými zbytky popela. Vzhledem k tomuto zjištění vývoj nakonec vyústil v zaměření na recyklaci materiálů vyztužených cennými uhlíkovými vlákny cestou termooxidačního rozkladu. Tento přístup je zajímavý nejen z environmentálního hlediska, ale rovněž z hlediska ekonomického.



Obr. 17 Experimentální systém pro teplotní rozklad vláknových termosetových kompozitů ve VZLÚ, a.s., Praha [24]

Jako nejvhodnější teplota pro zpracování těchto materiálů se ukázalo 550 °C, která dává nejlepší vlastnosti recyklované výztuže z hlediska degradace povrchu vláken, materiálových úbytků a mechanických vlastností při současném dokonalém zplynování matrice. Právě proto byla pro experiment použita vlákna zpracovaná při této teplotě a pro srovnání byla vybrána ještě vlákna recyklovaná při 600 °C.

Forma vyseparované vláknové výztuže odpovídá původnímu materiálu (polotovaru), který byl pro výrobu kompozitního dílu použit. V případě rohoží či tkanin lze získat relativně velmi čistou rohož či tkaninu obvykle ve formě na sobě ležících jednotlivých vrstev tak, jak byly strukturovány v kompozitu. V případě kompozitu vyrobeného z prepregů obsahujících paralelně uspořádané rovingy získáme recyklací samostatná vlákna, viz obr. 18.



Obr. 18 Formy vyseparované vláknové výztuže z kompozitů

### 2.1.3 Epoxidová pryskyřice LH 288

Pro výrobu kompozitů byla použita epoxidová pryskyřice LH 288 od firmy Havel Composites CZ s.r.o.. Základní vlastnosti této pryskyřice jsou uvedeny v tabulce 4. Tato pryskyřice se vyznačuje extrémně nízkou viskozitou a při vytvrzování aminy nebo polyaminy nabízí vysoce kvalitní aplikační vlastnosti jako jsou např. mechanická, chemická a teplotní odolnost. Jedná se o pryskyřici na bázi bisphenolu A, jejíž předností ve směsi s doporučeným tužidlem je její čírost.

Použité tužidlo H 282 v této práci je na bázi cyklického diaminu. Pryskyřice s tužidlem vytvoří před laminací nízkoviskozní systém, který umožňuje dobré smáčení a prosycení vláken za současného vytlačení bublin z laminovaného systému, čímž se dosáhne zlepšení mechanických vlastností. Tužidlo H 288 je vhodné ke všem typům laminací při teplotách nad 15 °C a tam, kde je třeba dosáhnout vysoké teplotní odolnosti. Doba zpracovatelnosti je 40-50 minut a poměr k pryskyřici činí LH 288 : H 282 = 100 : 23 [25].

Tab. 4 Vlastnosti pryskyřice [25]

Označení	Skupenství	Bod vznícení [°C]	Viskozita při 25 °C [mPa.s]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]
LH 288	kapalina	nad 150	500-900	1,12-1,16

### 2.1.4 Výroba kompozitů

Pro experiment byly navrženy a připraveny vzorky jednosměrně vyztužených kompozitů, při jejichž výrobě byla použita dvoudílná železná forma o rozměrech 11 × 11 centimetrů opatřená pečicí folií pro zabránění vytečení pryskyřice a následného snadnějšího vyjmutí kompozitů z formy.

Původně bylo plánováno vyrobit kompozitní destičky o rozměrech 110 × 110 × 2 mm s obsahem 60 % uhlíkových vláken, což je standardní obsah výztuže u konstrukčních kompozitů uhlík/epoxid [5], ale při výpočtu množství vláken potřebného pro daný kompozit bylo zjištěno, že nemáme dostatečné množství recyklovaných vláken pro přípravu potřebného množství vzorků. Proto byl nejprve pomocí modelů elastických vlastností kompozitů hledán takový minimální poměr vlákno/matrice, při kterém už se na finálních vlastnostech kompozitů výrazně projeví rozdíly ve vlastnostech původních a recyklovaných vláken. Pro tento model byla připravena destička z čisté epoxidové

pryskyřice, u které jsme experimentálně určili její elastické parametry. Tyto parametry byly použity jako vstupní hodnoty pro modelování vlastností kompozitů uhlík/epoxid.

Pro výpočet elastického modulu kompozitu byla použita klasická směšovací pravidla [7]:

$$E_{II} = E_f V_f + E_m V_m \quad (1) \quad \frac{1}{E_{\perp}} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \quad (2)$$

kde:  $E_{II}$  ... elastický modul ve směru osy vláken [GPa]

$E_{\perp}$  ... elastický modul ve směru kolmo k ose vláken [GPa]

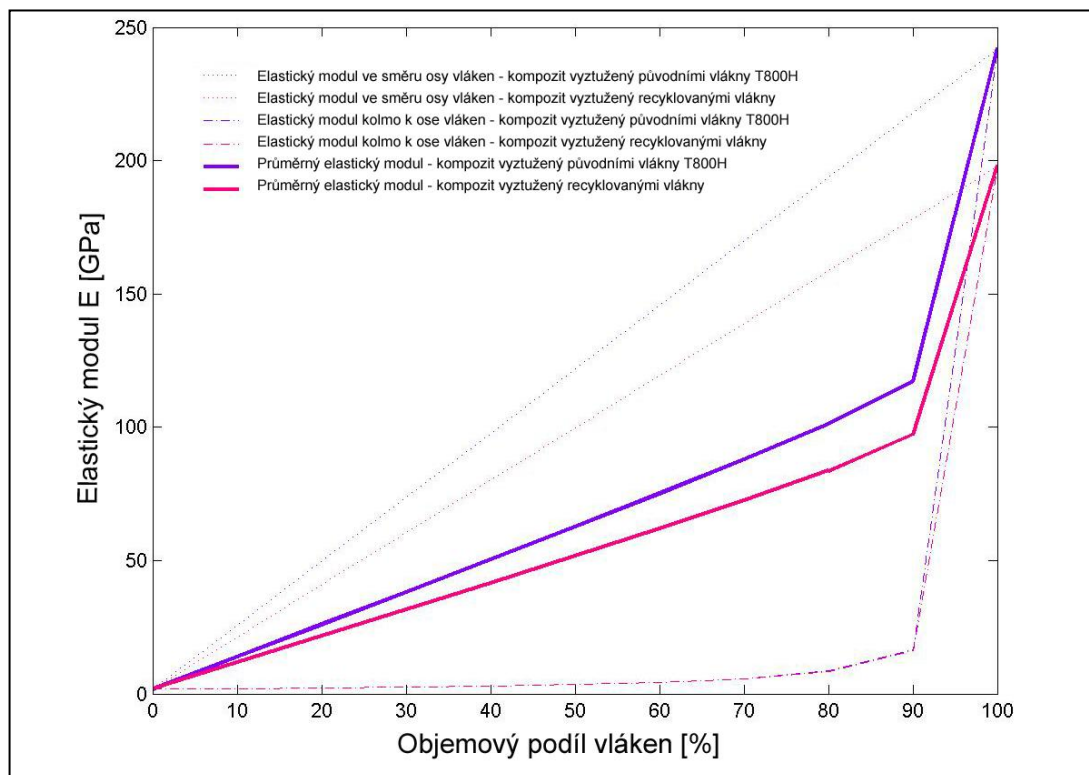
$E_m$  ... elastický modul matrice [GPa]

$E_f$  ... elastický modul vláken [GPa]

$V_m$  ... objemový podíl matrice [-]

$V_f$  ... objemový podíl vláken [-]

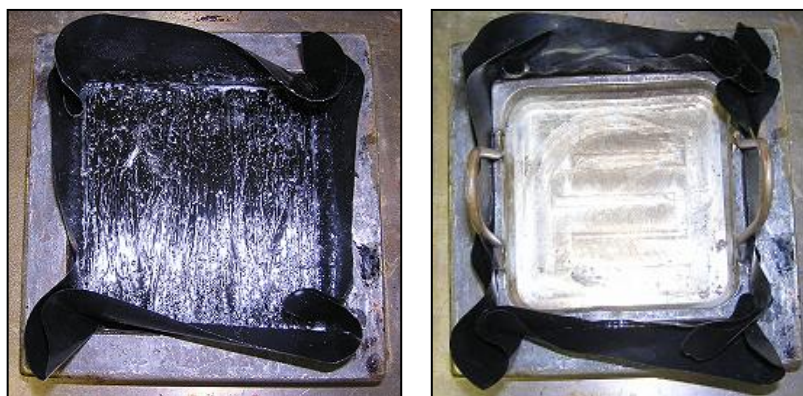
Vypočtená závislost hodnot elastického modulu na objemovém zaplnění vláken je ukázána na obrázku 19.



Obr. 19 Závislost modulu kompozitu uhlík/epoxid na objemovém zaplnění vláken



Na základě získaných výsledků a množství vláken, které jsme měli k dispozici, byl vybrán poměr výztuž/matrice 40/60. Vlákná byla následně ukládána do formy, kde byla postupně vytvořena vrstva z požadovaného množství kontinuálních vláken s jednosměrnou orientací. Tato vlákna byla zalévána směsí pryskyřice a tvrdidla. Pro dokonalejší rozmístění pryskyřice ve vlákenné výztuži byl použit štětec. Následovalo uzavření formy horním dílem (viz obr. 20). Tímto dílem byla impregnovaná vlákna lisována na požadovanou výšku kompozitu (2 mm), tak abychom získali zvolený objemový podíl vláken pro kompozitní vzorek o rozměru  $110 \times 110 \times 2$  mm. Takto připravené vzorky byly vytvrzeny v laboratorní peci MK Servis s.r.o. při teplotě 200 °C po dobu 6 hodin.







Obr. 20 Forma s vlákny a pryskyřicí před a po uzavření

Jelikož jsou uhlíková vlákna velmi jemná a křehká, manipulace s nimi při přípravě kompozitů nebyla snadnou záležitostí, což se projevovalo především u vláken recyklovaných. Původní vlákna jsou dodávána na cívce ve formě rovingů, proto bylo jejich jednosměrné uložení ve formě poměrně dobře realizovatelné. Recyklovaná vlákna vyseparovaná z kompozitní desky jsou uspořádána daleko hůř, jsou málo soudržná, hodně se cuchají. Při manipulaci s nimi tedy docházelo k jejich zamotávání a při následném ukládání do formy nebylo možné dosáhnout tak rovnoměrného uspořádání jako tomu bylo v případě původních vláken. Toto se projevilo na rozdílné struktuře kompozitů s vlákny původními a recyklovanými.

V tabulce 5 je uvedeno značení výsledných kompozitních vzorků a destičky vyrobené pouze z pryskyřice, které bude dále používáno při popisu jejich vlastností.



Tab. 5 Značení vyrobených vzorků

Označení vzorku	Použitá vlákna	Použitá pryskyřice	Fotografie
KT800H	T800H	LH 288	
K500	C550°C	LH 288	
K600	C600°C	LH 288	
KLH288	žádná	LH 288	

## 2.2 POUŽITÉ TESTOVACÍ METODY

### 2.2.1 Stanovení průměru vláken

Jelikož studovaná uhlíková vlákna mají kruhový průřez, byl k orientačnímu stanovení jejich průměru použit projekční mikroskop - *Lanametr*, viz. obr. 21.

Ze zkoumaných typů uhlíkových vláken se připravil preparát, který se umístil na stolek lanometru. Vlákn byla promítána na matnici s otočnou stupnicí, na které se měřila tloušťka vláken v dílcích. Při použití objektivu 20x, jeden dílek odpovídá tloušťce 2  $\mu\text{m}$ .



Obr. 21 Lanametr [26]

### 2.2.2 Stanovení měrné hmotnosti

Pro stanovení měrné hmotnosti vláken byla použita *metoda pyknometrická*, která spočívá ve vážení pyknometru naplněného destilovanou vodou a pyknometru s destilovanou vodou a vlákenným materiálem.

#### Pomůcky

K provedení pokusu byly použity tyto měřicí potřeby: pyknometr, předváha – elektronické váhy, analytické váhy, vakuový exsikátor, destilovaná voda a vlákenný materiál.

#### Způsob měření

Nejprve byla zjištěna hmotnost suchého vlákenného materiálu. Dále byla zjištěna hmotnost pyknometru s destilovanou vodou, kam byl poté pomocí pinzety vložen vlákenný materiál. Pyknometr s vlákny a vodou se uzavřel do vakuového exsikátoru s vývěvou pro odstranění přebytečných bublinek vzduchu, které by vedly k nepřesnému určení hustoty vláken. Po odstranění vzduchu se naplněný pyknometr zvažil. Na základě naměřených hodnot se měrná hmotnost  $\rho$  vypočítala podle vztahu [27]:

$$\rho = \frac{M_{vl}}{M_K + M_{vl} - M_{KV}} \cdot \rho_{kap} \quad (3)$$

$M_{vl}$  ..... hmotnost vláken [g]

$\rho_{kap}$  .... měrná hmotnost kapaliny [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $\rho_{kap} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$M_K$  ..... hmotnost pyknometru naplněného destilovanou vodou [g]

$M_{KV}$  .... hmotnost pyknometru naplněného destilovanou vodou a vlákny [g].

### 2.2.3 Měření pevnosti a tažnosti jednotlivých vláken

Měření bylo provedeno na přístroji *LabTest 2.010* (obr. 22) dle ČSN EN ISO 5079 na Katedře textilních materiálů TU v Liberci. Přístroj je vybavený dvojicí svíracích čelistí, z nichž jedna čelist je pevná a druhá čelist se pohybuje konstantní rychlostí po celou dobu zkoušky, ve zkušebním systému přitom nedochází k žádnému ohybu.

Ze svazku uhlíkových vláken byla oddělena elementární vlákna a vlepena do pomocného rámečku o vnitřních rozměrech  $10 \times 10$  mm. Takto připravený preparát se vkládal do čelistí trhačího stroje, kde se předem nastavila upínací délka 10 mm, rychlost zatěžování (posuvu čelisti) 50 mm/min a předpětí 0,5 cN/tex. V programu byly dále nastaveny parametry, které měly být zaznamenávány. Následovalo spuštění přístroje, kdy se jedna čelist pohybovala až do místa přetrhu. Zjišťované hodnoty pevnosti  $F$  [N] a prodloužení vláken  $\Delta l$  [mm], byly výstupem počítačového programu LabTest, který hodnoty zpracovává dle normy ČSN EN 10002 [27].



Obr. 22 LabTest 2.010

### 2.2.4 Nepřímá měření

Z experimentálně naměřených hodnot  $\bar{d}$ ,  $\bar{\rho}$ ,  $\bar{F}$ ,  $\bar{\Delta l}$  byly vypočteny další parametry uhlíkových vláken. Nejistoty nepřímých měření byly vyjádřeny dle normy ČSN EN ISO/IEC 17 025 [28]:

### Jemnost [tex] – délková hmotnost

$$T = \frac{m}{l} \quad \rightarrow \quad \bar{T} = \frac{10^6 \pi \bar{\rho}}{4} \cdot (\bar{d}^2 + s_d^2) \quad s_T^2 = \frac{10^{12} \pi^2 \bar{d}^2}{4} \left( \frac{\bar{d}^2 s_\rho^2}{4} + \bar{\rho} s_d^2 \right)$$

### Pevnost v tahu $\sigma$ [Pa]

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{4\pi}{\pi d^2} \quad \rightarrow \quad \bar{\sigma} = \frac{4\bar{F}}{\pi \bar{d}^2} + \frac{6\bar{F}}{\pi \bar{d}^4} s_d^2 \quad s_\sigma^2 = \frac{4s_F^2}{\pi^2 \bar{d}^2} + \frac{64\bar{F}^2 s_d^2}{\pi^2 \bar{d}^6}$$

### Měrná síla $F_T$ [N.tex<sup>-1</sup>]

$$F_s = \frac{F}{T} \quad \rightarrow \quad \bar{F}_T = \frac{\bar{F}}{\bar{T}} + \frac{\bar{F}}{\bar{T}^3} s_T^2 \quad s_{F_T}^2 = \frac{s_F^2}{\bar{T}^2} + \frac{s_T^2}{\bar{T}^4}$$

### Tažnost $\varepsilon$ [%]

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_o} \cdot 100 \quad \rightarrow \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\Delta \bar{l}}{l_o} \cdot 100 \quad s_\varepsilon^2 = \frac{10^4 s_{\Delta l}^2}{l_o^2}$$

### Modul $E$ [Pa]

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \rightarrow \quad \bar{E} = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\varepsilon}} + \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\varepsilon}^3} s_\varepsilon^2 \quad s_E^2 = \frac{s_\sigma^2}{\bar{\varepsilon}^2} + \frac{s_\varepsilon^2}{\bar{\varepsilon}^4}$$

## 2.2.5 Mikrofotografie uhlíkových vláken a kompozitů

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu *Vega* (obr. 23) byla vyhodnocena mikrostruktura studovaných vláken a vyrobených kompozitů. Vega je plně počítačem řízený rastrovací elektronový mikroskop (REM). Tento systém na Katedře textilních materiálů slouží ke zkoumání povrchů nejrozličnějších objektů při velkém zvětšení s vysokou hloubkou ostrosti.



Obr. 23 Vega fy TESCAN [27]

Skládá se ze čtyř základních částí:

- fyzikální část
- elektronika
- počítač
- software

Ve fyzikální části mikroskopu vzniká obraz povrchu vzorku. Elektronická část mikroskopu zajišťuje napájení, ovládání fyzikální části, zesilování a předávání signálů počítače. Doplnkový software umožňuje zaznamenávání a archivaci zvětšených obrazů ve standardním obrazovém formátu na počítačová záznamová média.

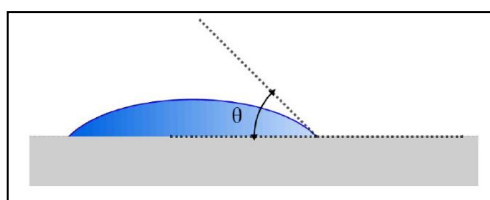
Příprava preparátu pro mikroskopování spočívá v připevnění zkoumaného vzorku na pracovní stůl a následném pokrytí tenkou vrstvou (10-30 nm) částic kovu např. Au, Ag nebo Pt. Takto připravené preparáty jsou umístěny do komory s vysokým vakuem, kde jsou postupně zkoumány tenkým svazkem elektronů. Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji wolframové žhavené vlákno, umístěné v tzv. Wehneltově válci. Odražený paprsek elektronů je snímán sondou a převáděn na viditelný obraz, který je možné dále upravovat [27].

Parametry přístroje

- rozlišení: 3,5 nm
- zvětšení: 20 - 500 000
- urychlovací napětí: 0,5 až 30 kV.

## **2.2.6 Zkouška smáčivosti pomocí obrazové analýzy NIS-Elements**

Mírou smáčení kapaliny na pevném povrchu je tzv. úhel smáčení (kontaktní úhel). Je to úhel, který svírá mezifázové rozhraní mezi kapalinou a pevnou látkou a mezifázové rozhraní mezi kapalinou a plynem (vzduchem) (viz. obr. 24). Hraniční hodnotou je úhel  $90^\circ$ , při nižších úhlech kapalina povrch pevné látky smáčí, při vyšších nesmáčí [29].

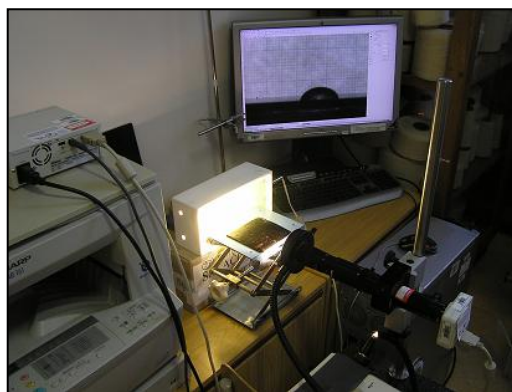


Obr. 24 Grafické zobrazení úhlu smáčení [29]

Smáčení kompozitů a vlákněné vrstvy z uhlíkových vláken bylo studováno pomocí *obrazové analýzy NIS-Elements*. Tento softwarový systém firmy Laboratory Imaging zpracovává a analyzuje obraz na základě matematické morfologie. Akceptované typy obrazů a jejich formáty jsou následující [30]:

- Barevný obraz se skládá ze tří složek RGB, které představují intenzitu červené, zelené a modré složky. Hodnoty pixelů pro každou složku jsou v intervalu od 0 do 255. Používá se pro měření intenzity nebo odstínu obrazu.
- Šedé obrazy jsou obrazy odvozené. Hodnoty obrazových bodů (pixelů) se mění od 0 do 255, jsou však stejné pro všechny tři složky v každém obrazovém bodu. Šedé obrazy nejsou systému NIS Elements vlastní. Vytváří se několika transformacemi, např. separací složek z RGB reprezentace.
- Binární obrazy mají dvě možné hodnoty, 0 pro pozadí a maximální hodnotu 1 pro objekty a struktury. Představují produkty segmentačních funkcí a používají se pro měření tvaru a velikosti.
- Formáty: \*.tiff, \*.bmp, \*.jpg, \*.lim, \*.jpg2000 (\*.jp2).

Při zjišťování kontaktního úhlu pomocí přisedlé kapky byla zvolena barevná kamera Nikon DS-U1. Uspořádání měřicí aparatury je znázorněno na obrázku 25.



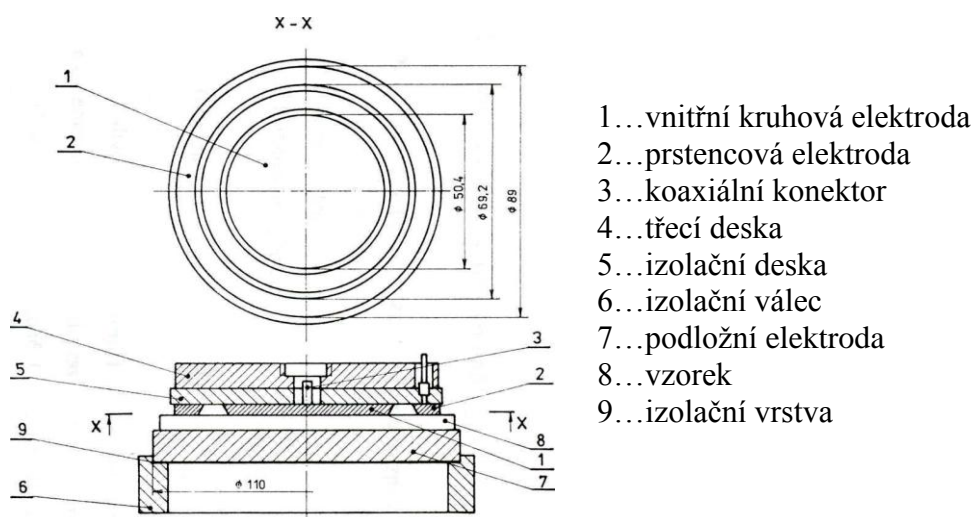
Obr. 25 Měřicí aparatura pro zjišťování úhlu smáčení

Při analýze smáčení vzorků vlákněných vrstev z uhlíkových vláken byla pomocí kapátka nanášena na povrch takto připraveného preparátu pryskyřice. Jelikož docházelo k rychlému smočení preparátu, bylo v tomto případě zvoleno automatické snímání časové sekvence obrazů. V případě kompozitů byla na jejich povrch nanášena destilovaná voda. Na monitoru byl zobrazen aktuální obraz zkoumaného vzorku

v reálném čase, který byl snímán a následně ukládán v požadovaném formátu. Po vyhledání nasnímaného obrazu z paměti počítače byla provedena kalibrace, následovala úprava obrazu (např. pomocí změny kontrastu obrazu) za účelem jeho lepší vypovídací hodnoty a vlastní měření kontaktního úhlu. Po nasnímání a proměření požadovaného počtu vzorků byl proveden export naměřených hodnot do programu Excel. Zvolené rozlišení obrazů bylo v obou případech 1280 x 960 pixelů.

### 2.2.7 Měření rezistivity dle normy ČSN EN 61340 – 5

Měření povrchové a objemové rezistivity kompozitů bylo provedeno na zařízení skládající se z přípravku (tří kruhových elektrod odpovídajících normě ČSN EN 1149-1, EN 100015, ČSN EN 61340-5-1 viz. obr. 26) a měřícího přístroje High Resistance Meter 4339B Hewlett Packard.



Obr. 26 Tříelektrodový koncentrický systém pro měření povrchové a objemové resistivity plošných textilií [31]

#### Parametry přístroje HP 34970A:

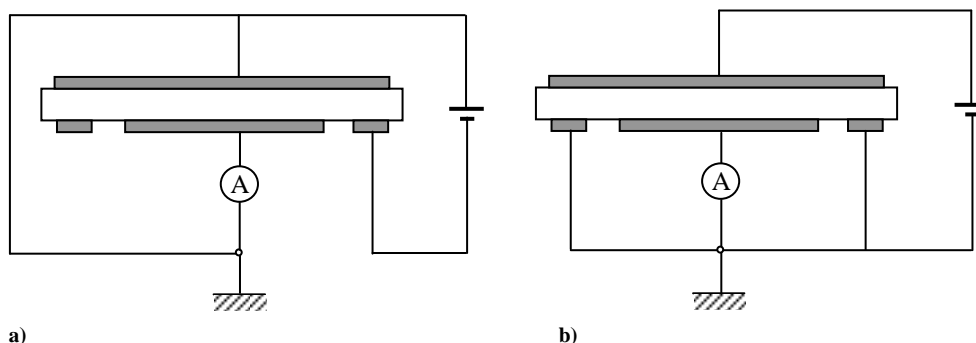
- přesnost měření:  $\pm (0,16 \% + 100 \text{ mV})$  pro napětí  $\leq 200 \text{ V}$   
 $\pm (0,16 \% + 500 \text{ mV})$  pro napětí  $> 200 \text{ V}$
- měřicí rozsah přístroje: **R:**  $1 \times 10^3$  až  $1,6 \times 10^{16} \Omega$   
**I:** 60 fA až 100  $\mu\text{A}$   
**U:** 0,1V až 1000 V

- maximální proud: 10 mA pro napětí  $\leq 100$  V  
5 mA pro napětí  $\leq 250$  V  
2 mA pro napětí  $\leq 500$  V  
1 mA pro napětí  $> 500$  V

#### Nastavení měřícího přístroje:

- měřená veličina:  $\rho_s$  [ $\Omega$ ],  $\rho_v$  [ $\Omega\text{m}$ ]
- průměrování: 256 hodnot
- čas měření: 15s

Při měření povrchové rezistivity podle schématu b) na obrázku 27 je měřen proud, tekoucí po povrchu vzorku mezi vnitřní kruhovou elektrodou a prstencovou elektrodou. Objemový proud mezi vnitřní kruhovou elektrodou a podloží elektrodou je veden mimo ampérmetr. Při měření objemové rezistivity jsou zapojeny elektrody podle schématu a) na obr. 27. Ampérmetrem A je měřen proud procházející vzorkem mezi vnitřní kruhovou elektrodou a podloží elektrodou. Povrchový proud mezi vnitřní kruhovou elektrodou a vnější prstencovou elektrodou je veden mimo ampérmetr.



Obr. 27 Zapojení elektrod pro měření: a) objemového, b) povrchového odporu [31]

Měření měrného odporu: K popisu schopnosti dané látky vést elektrický proud se používá veličina měrná vodivost  $\gamma$ . U polymerů se měrná vodivost pohybuje ve velmi širokém intervalu hodnot, tj. v rozsahu cca 25 řádů. Odpor špatných vodičů, polovodičů a špatných izolátorů se zjišťuje pomocí zapojení Wheastonova můstku [31].

### 2.2.8 Zkouška ohybem

Zkouška ohybem dává důležité konstrukční podklady pro materiály, které jsou při aplikaci namáhány na ohyb. Jsou to nejen nosníky, ale např. samonosné střešní



konstrukce z laminátů, obkladový materiál ve stavebnictví, který se prohýbá svou vlastní vahou, střešní krytiny, apod. Ohybová zkouška také umožňuje stanovit modul pružnosti u materiálů, u kterých to nelze dostatečně přesně určit z tahových nebo tlakových zkoušek.

Při ohybu je napětí v principu rozloženo tak, že v horních vrstvách je tahové a směrem k neutrální ose se zmenšuje a přes nulové napětí se mění v dolní polovině průřezu na tlakové.

Rozlišujeme třibodovou a čtyřbodovou zkoušku ohybem. V našem případě byla použita třibodová zkouška, při které je zkušební těleso podepřeno jako nosník dvěma podpěrami (viz. obr. 28) a konstantní rychlostí prohýbáno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomí nebo dokud deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty [32].



Obr. 28 Třibodové zatěžování

Měření bylo provedeno na přístroji *Instron 4202* dle ČSN EN ISO 178 na Katedře materiálů TU v Liberci. K tomuto zařízení je připojen počítač se softwarem Bluehill 2.5, kde byly zadány následující vstupní parametry:

- rozměry zkoušeného vzorku: tloušťka, šířka v [mm]
- vzdálenost mezi podpěrami: 64 mm
- rychlost zatěžování: 2 mm/min

Výstupními hodnotami programu byly:

- modul pružnosti v tahu  $E$  [Mpa]
- maximální dosažená síla  $F_{max}$  [N]
- pevnost v ohybu  $\sigma_o$  [Mpa]
- maximální průhyb  $A_{max}$  [mm].

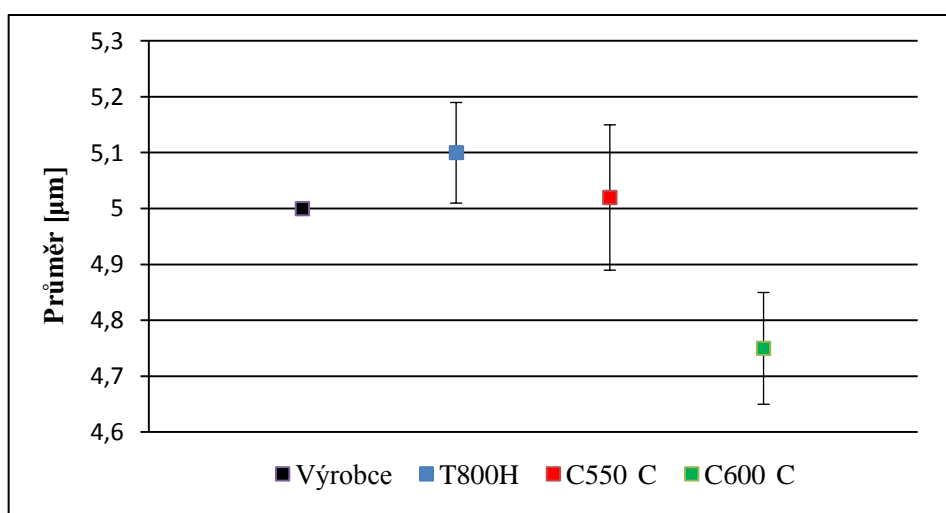
## 2.3 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 2.3.1 Průměr vláken

Získané hodnoty byly porovnány s údajem uvedeným výrobcem pro vlákno T800H, kde nalezneme v tabulce 2 hodnotu průměru odpovídající 5  $\mu\text{m}$ . Při měření na projekčním mikroskopu Lanamtru bylo dosaženo podobných výsledků. Také u vláken recyklovaných při 550  $^{\circ}\text{C}$  nevznikl rozdíl v získaných výsledcích, zatímco u vláken recyklovaných při 600  $^{\circ}\text{C}$  je už znatelný významnější pokles průměru způsobený poškozením vláken vlivem vyšší teploty recyklace, který je patrný i ze snímků zhotovených pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Z tabulky 6 a grafu na obr. 29 tedy vyplývá, že teplota recyklace 550  $^{\circ}\text{C}$  nemá významný vliv na průměr vláken, ale při vyšších teplotách se už začíná projevovat degradace vláken.

Tab. 6 Statistika naměřených průměrů vláken

Vlákno	T800H	C550 $^{\circ}\text{C}$	C600 $^{\circ}\text{C}$
průměr vláken $\bar{d}$ [ $\mu\text{m}$ ]	5,1	5,0	4,7
rozptyl $s^2$ [ $\mu\text{m}^2$ ]	0,27	0,53	0,31
směrodatná odchylka $s$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,5	0,7	0,5
variační koeficient $v$ [%]	10,3	14,5	11,7
IS [ $\mu\text{m}$ ]	<5,01;5,19>	<4,89;5,15>	<4,61;4,82>



Obr. 29 Graf průměrů vláken

### 2.3.2 Měrná hmotnost vláken

Pro každý typ vlákna byla provedena opakovaná měření ke stanovení měrné hmotnosti. Postupovalo se na základě pyknometrické metody. Ze získaných hmotností  $M_{vl}$ ,  $M_K$  a  $M_{KV}$  byly vypočítány hodnoty měrné hmotnosti vláken  $\rho$  [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]. Hodnota měrné hmotnosti uváděná výrobcem pro vlákno T800H je  $1,81 \text{ g.cm}^{-3}$ , proto můžeme konstatovat velmi dobrou shodu s námi dosaženými výsledky pro toto vlákno (viz. tabulka 7).

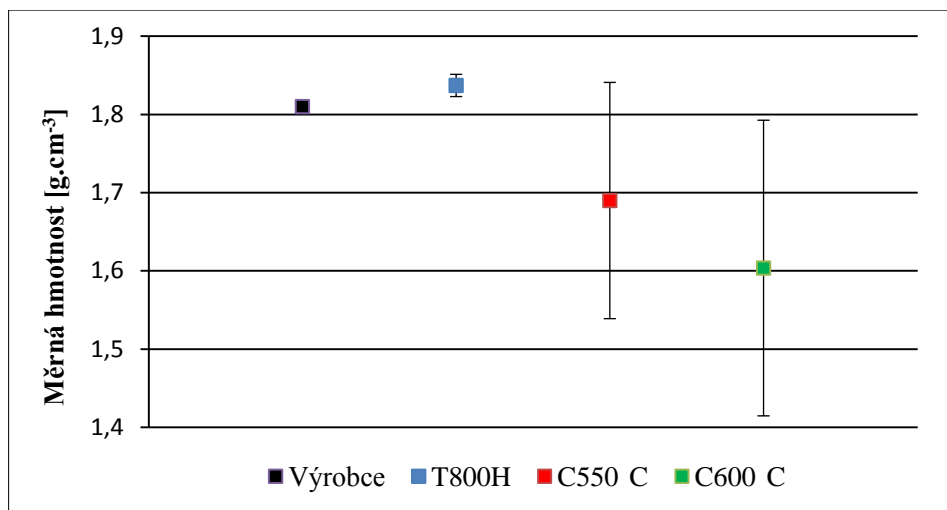
U vláken recyklovaných docházelo k vyšší variabilitě naměřených hodnot. Manipulace s těmito vlákny nebyla při stanovení měrné hmotnosti snadná. Při jejich vkládání do pyknometru pomocí pinzety docházelo k jejich poškození a ulpívání na pomůckách, což se mohlo projevit právě na zvýšené variabilitě výsledků u těchto vláken. Nesmíme také opomenout, že bylo pro každý typ vlákna provedeno pouze 10 měření z důvodu úspory materiálu.

Ze statistického hlediska se však pro vlákno C550°C nejedná o významný rozdíl výsledků v porovnání s nerecyklovaným vláknem, jelikož intervaly spolehlivosti se překrývají (viz. obr. 30), ovšem u vlákna C600°C je rozdíl výsledků oproti vláknu původnímu statisticky významný.

Pro další práci s těmito recyklovanými vlákny bych doporučovala přeměřit měrnou hmotnost ve větším počtu měření, popřípadě použít jiné vhodné metody, jelikož měrná hmotnost je velice důležitým parametrem a vychází z ní další neméně důležité charakteristiky.

Tab. 7 Statistika naměřených měrných hmotností vláken

Typ vlákna	T800H	C550°C	C600°C
průměrná hustota $\bar{\rho}$ [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	1,83	1,69	1,61
rozptyl $s^2$ [ $\text{g}^2.\text{cm}^{-6}$ ]	$2,1.10^{-4}$	$1,2.10^{-3}$	$1,9.10^{-2}$
směrodatná odchylka $s$ [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	0,01	0,04	0,14
variační koeficient $v$ [%]	0,8	2,5	8,51
IS [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	<1,82;1,85>	<1,55;1,85>	<1,39;1,78>



Obr. 30 Graf měrné hmotnosti vláken

### 2.3.3 Pevnost a tažnost vláken

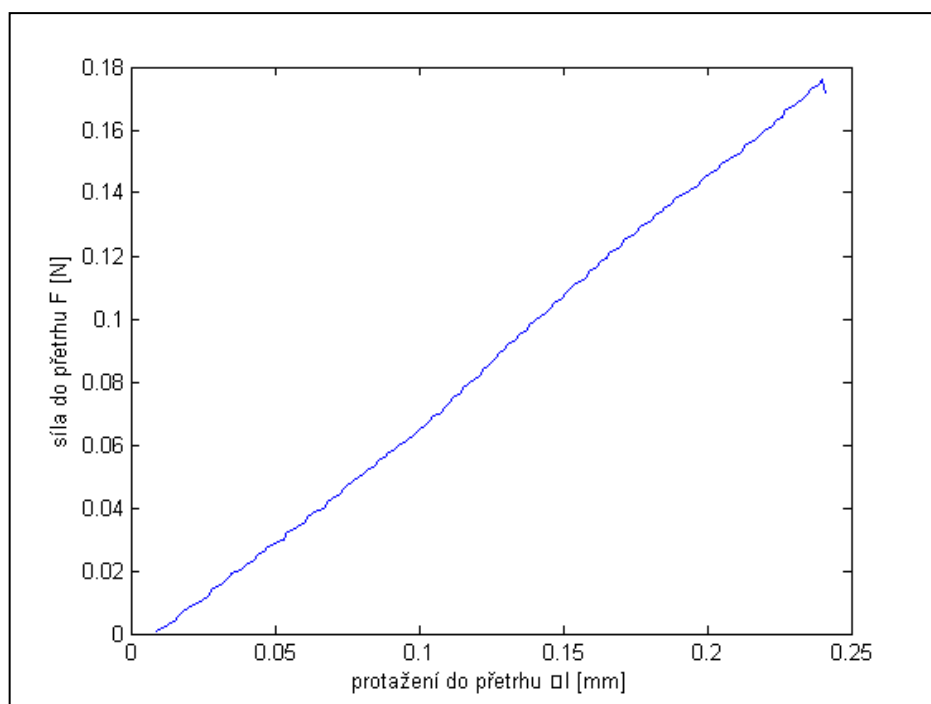
Výstupem programu LabTest pro každé vlákno bylo množství hodnot charakterizující sílu  $F$  [N] a k tomu příslušející prodloužení vlákna. Závislost těchto dvou parametrů představuje pracovní křivka vláken. Na základě těchto výstupů byla stanovena průměrná hodnota maximální síly potřebné k přetržení vlákna  $F_{max}$  [N] a celkového prodloužení  $\Delta l$  [mm]. Pro všechny typy uhlíkových vláken jsou tyto hodnoty v tabulce 8.

Typickou pracovní křivku uhlíkových vláken znázorňuje graf na obrázku 31. Je z něj patrné, že uhlíková vlákna se vyznačují vysokou pevností a minimální tažností. Na obrázku 32 je ukázáno prokládání grafu tečnou k přesnému určení  $\Delta l$  [mm] v případě takto získaných křivek.

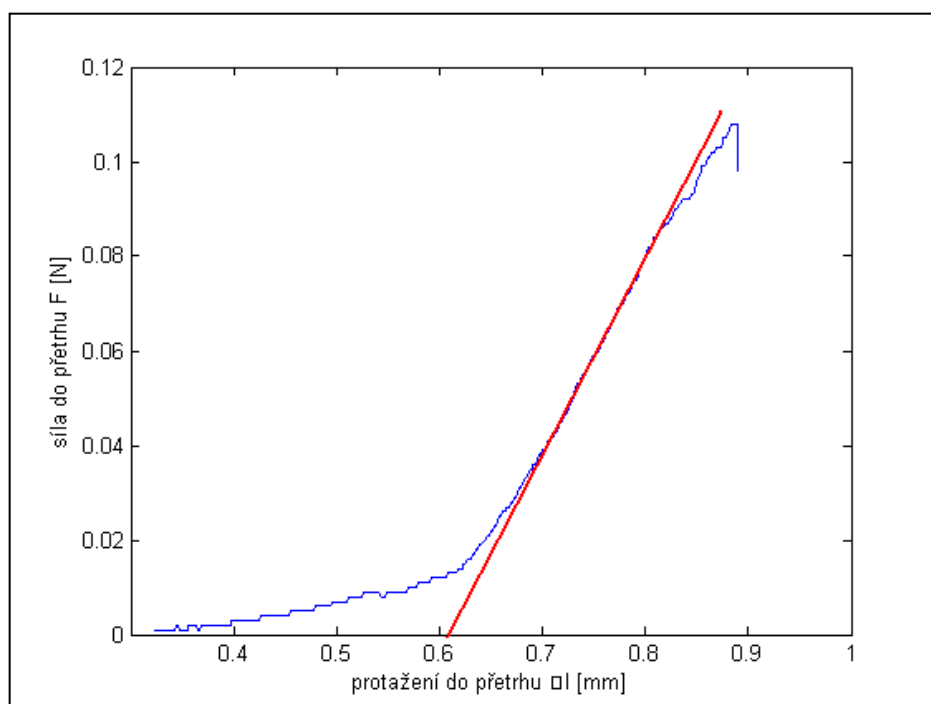
Z naměřených hodnot byly spočítány základní statistické parametry - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient a intervaly spolehlivosti (viz. příloha A). Z těchto údajů byly dále určeny pevnostní charakteristiky zkoumaných vláken.

Tab. 8 Průměrné hodnoty síly  $F$  [N] a prodloužení  $\Delta l$  [mm]

Typ vlákna	T800H	C550°C	C600°C
síla $F$ [N]	$0,114 \pm 0,044$	$0,093 \pm 0,027$	$0,055 \pm 0,024$
prodloužení $\Delta l$ [mm]	$0,248 \pm 0,053$	$0,222 \pm 0,048$	$0,172 \pm 0,041$



Obr. 31 Pracovní křivka vlákna T800H (vzorek č.3)



Obr. 32 Pracovní křivka vlákna T800H (vzorek č.2)

### 2.3.4 Vypočítané parametry vláken

Prostřednictvím získaným hodnot průměrů, měrných hmotností, sil potřebných k přetržení vlákna a celkovému prodloužení byla vypočtena pevnost v tahu, jemnost, měrná síla, tažnost a modul. Tyto parametry charakterizující uhlíková vlákna jsou uvedeny v následující tabulce 9.

Tab. 9 Počítané parametry vláken

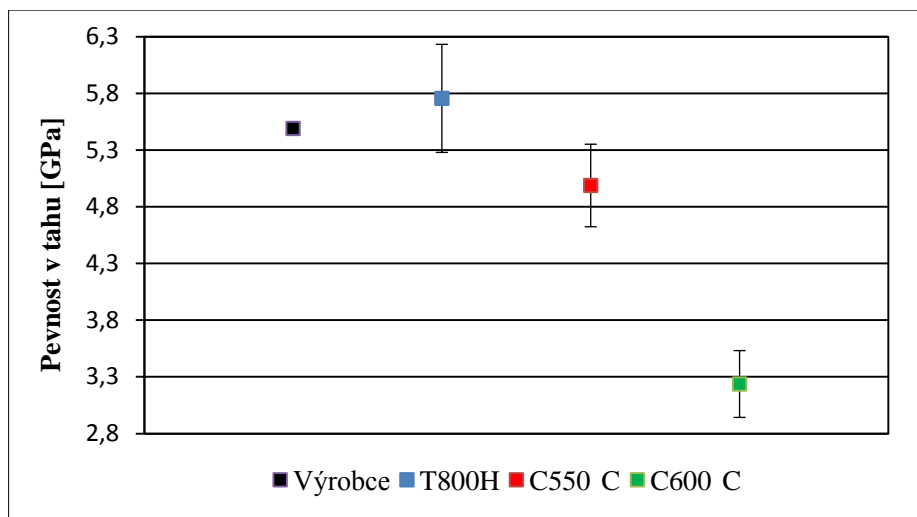
Typ vlákna	Pevnost v tahu $\sigma$ [GPa]	Jemnost $T$ [tex]	Měrná síla $F_s$ [N/tex]	Tažnost $\varepsilon$ [%]	Modul $E$ [GPa]
T800H	$5,8 \pm 2,4$	$0,038 \pm 0,007$	$3,1 \pm 1,3$	$2,5 \pm 0,5$	$242 \pm 111$
C550°C	$4,9 \pm 1,9$	$0,034 \pm 0,009$	$2,9 \pm 1,1$	$2,2 \pm 0,5$	$235 \pm 99$
C600°C	$3,2 \pm 1,5$	$0,029 \pm 0,007$	$2,0 \pm 0,9$	$1,7 \pm 0,4$	$198 \pm 98$

Porovnáme-li získané hodnoty vlákna T800H s tabulkovými hodnotami od výrobce, dá se opět konstatovat velmi dobrá shoda. Jsou zde vidět charakteristické rysy, kterými se toto vlákno vyznačuje - vysoká pevnost v tahu a střední modul.

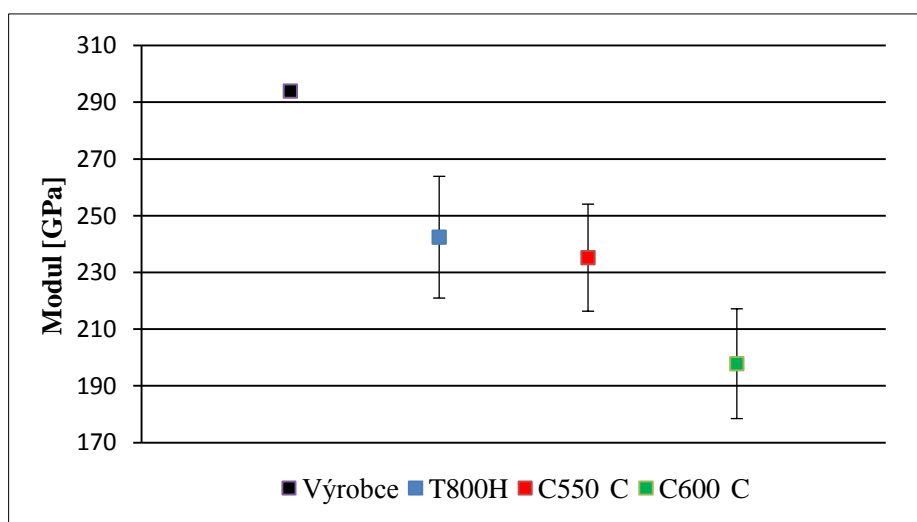
Hodnota tažnosti nám vyšla o něco vyšší, což bylo zřejmě již po získání  $\Delta l$  hodnoty při experimentu. Příprava preparátů vlivem velké jemnosti těchto vláken nebyla lehkou záležitostí, takže se v pomocném rámečku mohla vyskytnout místo jednoho vlákna dvě. Další odchylky mohly vzniknout při úpravě grafů prokládáním tečny. Vyšší hodnota tažnosti se projevila na poklesu modulu pružnosti vláken v porovnání s údajem uváděným výrobcem (viz. graf na obr. 33). Z tohoto grafu také vidíme, že vypočítané moduly u vláken původních a recyklovaných při 550 °C jsou podobné, zatímco u vláken recyklovaných při vyšší teplotě došlo k výraznějšímu poklesu, což se u toho vlákno projevilo u všech počítaných parametrů.

Přesto jsou výsledky velmi uspokojivé. Z grafu pevností (obr. 32) a modulů vláken je zřejmé, že u vláken recyklovaných při 550 °C nedocházelo k významnému poklesu mechanických vlastností oproti vláknům původním. U vláken C600°C jsou získané hodnoty nižší, ale přesto si tato vlákna zachovávají stále dobré vlastnosti.

Základní statistické zpracování pro jednotlivé parametry a příslušné grafy neuvedené v této části jsou k dispozici v příloze B.



Obr. 32 Graf pevností vláken v tahu



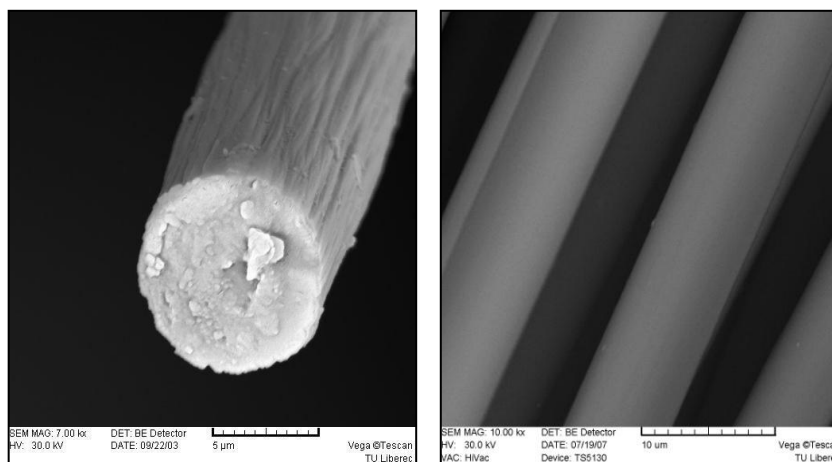
Obr. 33 Graf modulů vláken

### 2.3.5 Mikrostruktura uhlíkových vláken

Struktura uhlíkových vláken byla zkoumána na mikrofotografiích získaných rastrovací elektronovou mikroskopií na přístroji Vega. Z obrázků je patrné jak pracovní teplota recyklace působila na strukturu vláken a jak se odlišují vlákna recyklovaná od vláken původních.

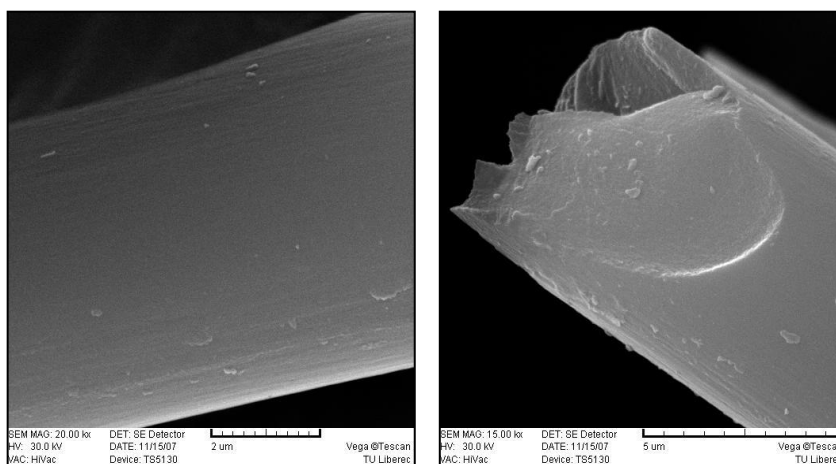
Vlákna T800H (obr. 34) mají hladký povrch s jemným rýhováním typickým pro vlákna na bázi PAN [5], způsobené navlněním rovnoměrně rozložených grafenových rovin ve struktuře vlákna. Nepatrné tečky na povrchu těchto vláken mohou být prachové částice. Uspořádání grafenových rovin v příčném průřezu pak také odpovídá

modelovému uspořádání typickému pro vlákna na bázi PAN (viz. obr. 3). Toto zjištění se shoduje s údaji výrobce o použitém polymerním prekurzoru pro studované vlákno.



Obr. 34 Mikrofotografie vlákna T800H

Vlákna recyklovaná při 550 °C jsou také hladká a jemně rýhovaná. Na jejich povrchu jsou však patrné drobné částčky, které jsou zřejmě zbytky původní epoxidové pryskyřice (viz. obr. 35).

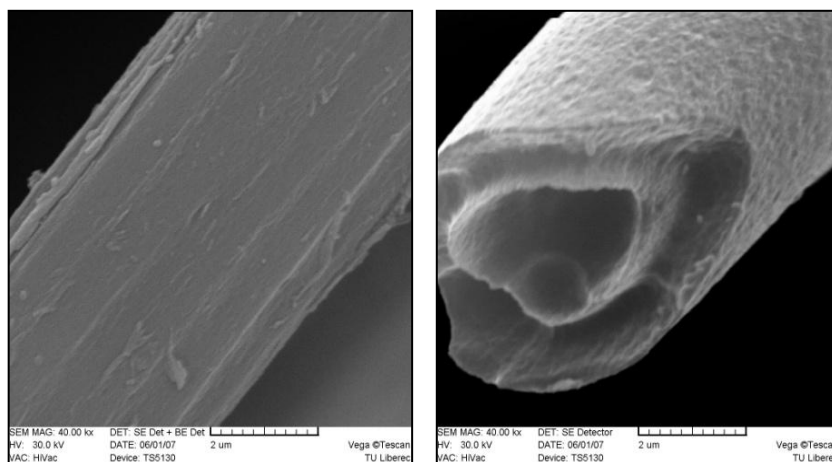


Obr. 35 Mikrofotografie vlákna C550°C

Povrch vláken recyklovaných při 600 °C na vzduchu je z části silně poškozen (viz. obr. 36). U některých vláken dochází k odlupování povrchové vrstvy a některá mají vypálenou střední méně orientovanou část vlákna a vypadají jak vlákna dutá. Příčinou byl zřejmě bližší kontakt s proudícím médiem v peci. Díky tomu má vlákno



odlišný povrch. Většina vláken se však podobá vláknům recyklovaným při teplotě 550 °C. Zřejmě jde o vlákna, která nebyla s přímým kontaktem proudícího média v peci.



Obr. 36 Mikrofotografie vlákna C600°C

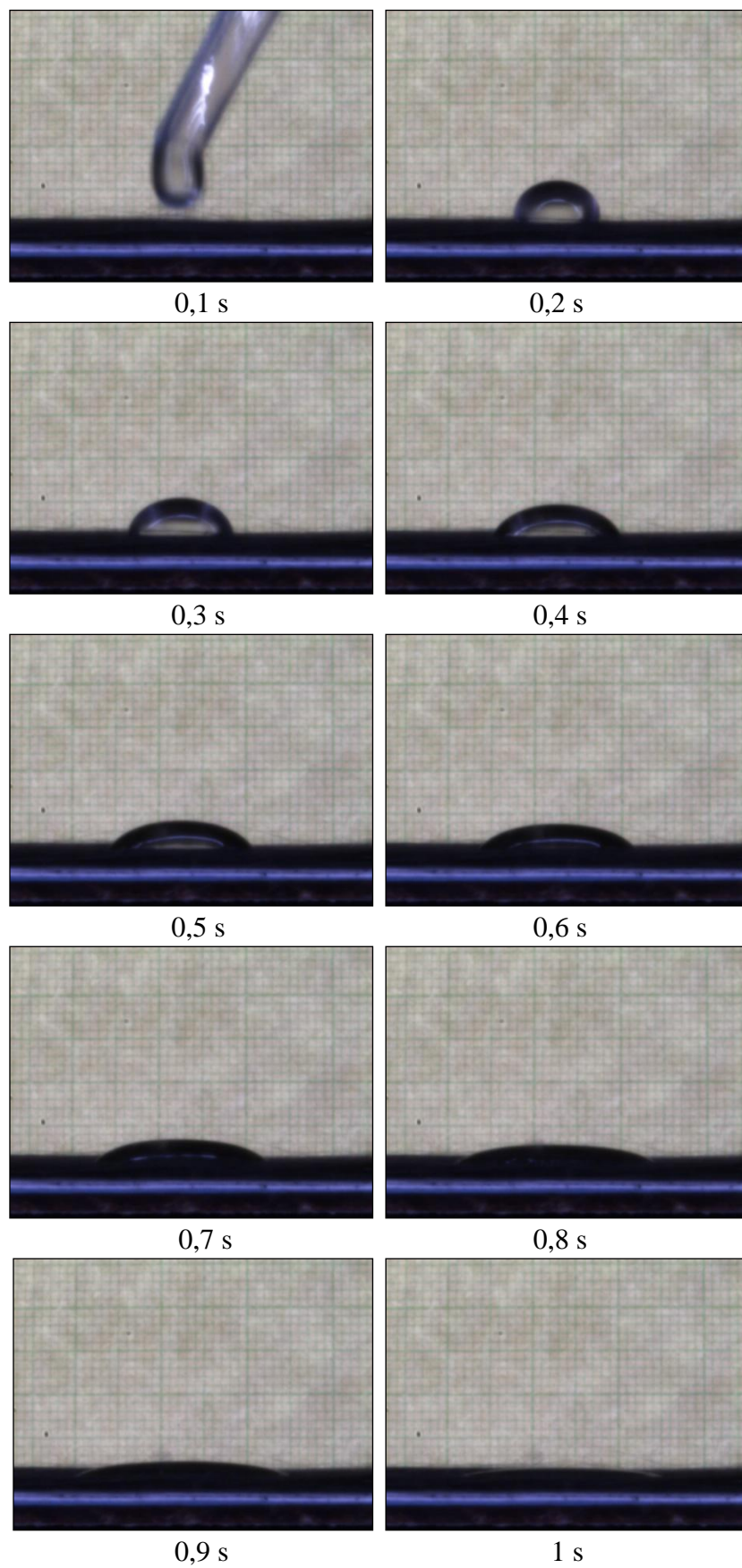
### 2.3.6 Smáčení vlákenné vrstvy

Před výrobou kompozitů byla zkoumána afinita uhlíkových vláken k vybrané epoxidové pryskyřici. Z jednotlivých typů vláken byla připravená vlákenná vrstva (viz. obr. 37) na kterou byla pomocí kapátka nanášena pryskyřice.



Obr. 37 Vzorek vlákenné vrstvy

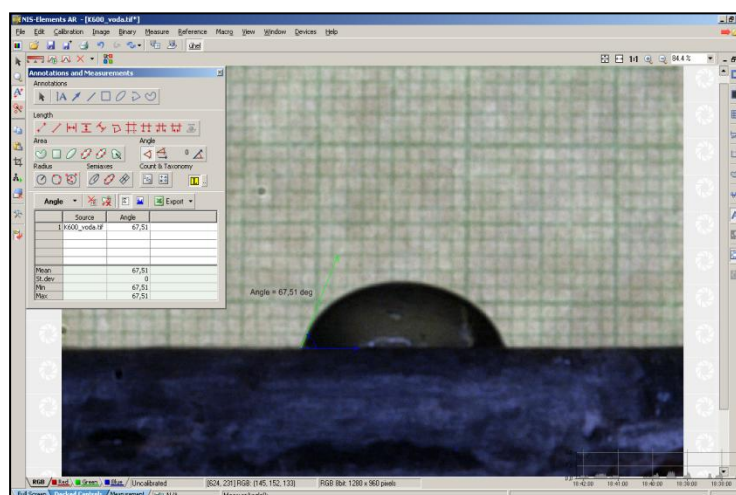
Pozorování probíhalo pomocí obrazové analýzy NIS-Elements. Jelikož docházelo u všech sledovaných vzorků k jejich rychlému smočení pryskyřicí, bylo zvoleno automatické snímání časové sekvence obrazů. Ukázka takovéto sekvence pro vlákno C550°C je na následujícím obrázku 38. Bylo prokázáno dobré smáčení uhlíkových vláken touto pryskyřicí, uvedené výrobcem, díky její nízké viskozitě.



Obr. 38 Časová sekvence obrazů při smáčení vlákenné vrstvy z vláken C550°C

### 2.3.7 Smáčení kompozitů

Obrázek 39 znázorňuje snímek pořízený pomocí obrazové analýzy NIS-Elements, na kterém je kapička destilované vody na kompozitu při měření kontaktního úhlu.



Obr. 39 Měření úhlu smáčení

Tímto způsobem byla provedena opakovaná měření úhlu smáčení na všech vyrobených vzorcích. Po proměření požadovaného počtu kapek byl proveden export naměřených hodnot do programu Excel a následovalo základní statistické zpracování získaných výsledků. Tyto hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce 10.

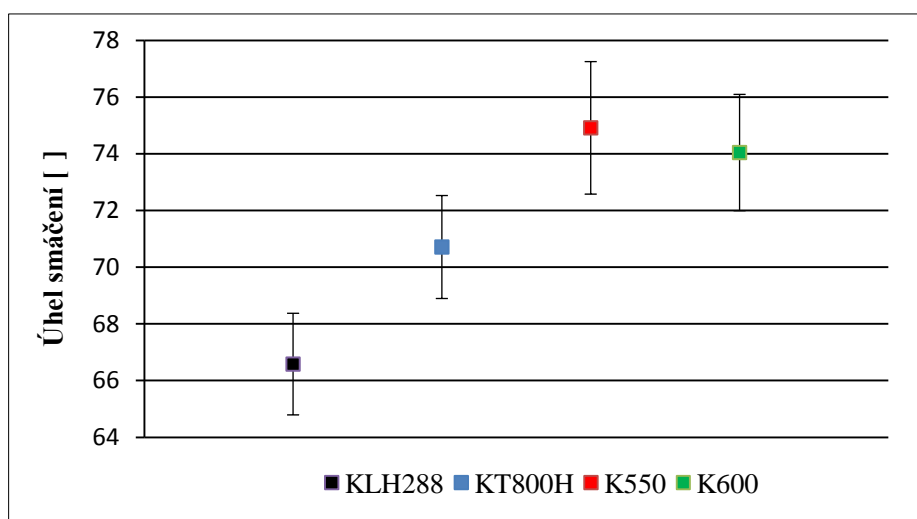
Tab. 10 Statistika naměřených kontaktních úhlů

Typ kompozitu	KT800H	K550	K600	KLH288
průměrný úhel $\bar{\theta}$ [°]	70,71	74,92	74,04	66,58
rozptyl $s^2$ [°] <sup>2</sup>	22,77	32,15	25,78	26,22
směr.odchylka $s$ [°]	4,77	5,67	5,08	5,12
var.koeficient $v$ [%]	6,75	7,57	6,86	7,69
IS [°]	<68,89;72,53>	<72,58;77,25>	<71,99;76,09>	<64,79;68,38>

Porovnáme-li průměrný úhel smáčení destičky vyrobené pouze z pryskyřice s kompozity s uhlíkovými vlákny je zde vidět nárůst kontaktního úhlu (viz. obr. 40). U kompozitů s recyklovanými vlákny bylo dosaženo nejvyšších hodnot. Ve všech případech však docházelo ke smáčení povrchu vzorků destilovanou vodou, jelikož naměřené kontaktní úhly jsou menší jak 90°.

Je zde mnoho faktorů, které mohli mít vliv na rozdílné výsledky měření u jednotlivých vzorků. Kontaktní úhel je časově i teplotně závislý, tzn. že s rostoucím časem a s růstem teploty okolního prostředí se snižuje jeho hodnota. Z tohoto důvodu není možné zajistit shodné podmínky pro všechna měření. Dalšími faktory, které mohli ovlivnit smáčení jsou čistota a drsnost povrchu zkoumaných vzorků. Nesmíme také opomenout nekonstatnost objemu nanášených kapek [29]. V tomto případě by bylo vhodnější při hlubším studiu povrchových vlastností kompozitů použít zařízení, které by automaticky dávkovalo předem zvolený objem kapaliny – jednoduchým řešením by mohla být pipeta.

Na základě získaných výsledků se zjistilo, že dochází ke smáčení všech vyrobených vzorků a dá se konstatovat, že je to ve velké míře ovlivněno použitou pryskyřicí a strukturou povrchu zkoumaných vzorků (pórovitost, drsnost, trhliny atd.)



Obr. 40 Graf průměrných úhlů smáčení

### 2.3.8 Povrchová rezistivita

Pro měření povrchové rezistivity kompozitů je nutné znát hodnotu středního obvodu elektrod a vzdálenost elektrod. Tyto hodnoty byly zadávány při měření povrchové rezistivity do měřícího přístroje, poté je možné odečítat hodnoty povrchové rezistivity z přístroje bez následného přepočítávání naměřených dat. Pokud nelze zadat tato data do měřícího přístroje, je nutné naměřenou povrchovou rezistenci (povrchový odpor) přepočítat podle vztahu [31]:

$$\rho_s = R_s \cdot \frac{o}{l} \quad (4)$$

kde:  $\rho_s$  ... povrchová rezistivita [ $\Omega$ ]

$R_s$  ... povrchový odpor [ $\Omega$ ]

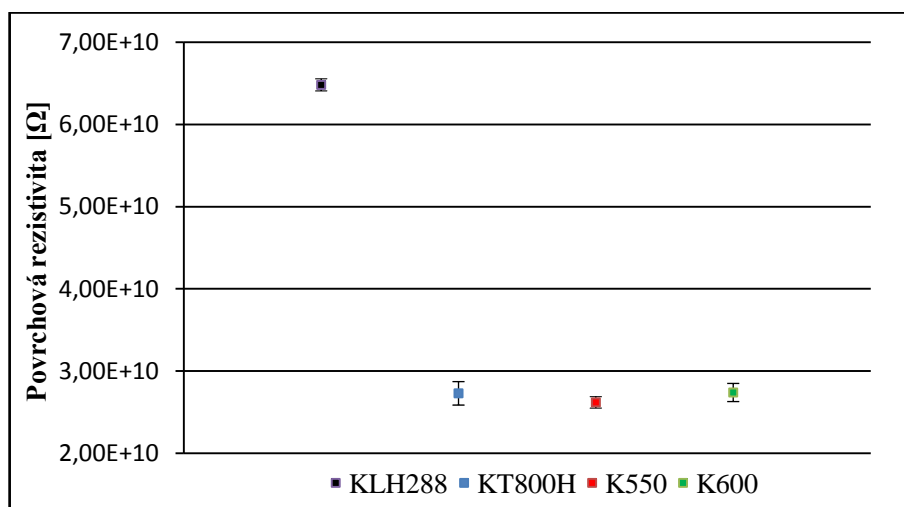
$o$  ... střední obvod (resp. délka elektrod) [m]

$l$  ... vzdálenost elektrod [m]

V tabulce 11 jsou uvedeny výsledky povrchové rezistivity vyrobených kompozitů získané měřením při napětí 100 V. U kompozitů s uhlíkovými vlákny bylo dosaženo srovnatelných výsledků (viz. obr. 41), zatímco povrchová rezistivita vzorku vyrobeného pouze z pryskyřice je vyšší. Je to dáno tím, že uhlíková vlákna jsou charakteristická vodivostí, což mělo vliv na snížení výsledné povrchové rezistivity u kompozitů obsahujících tato vlákna. Přesto je povrch vyrobených kompozitů ve značné míře ovlivněn použitou pryskyřicí. Vlákna jsou pryskyřicí izolována a proto nedochází k výraznému snížení povrchové rezistivity kompozitů.

Tab. 11 Statistika naměřených povrchových rezistivit

Vzorek	KT800H	K550	K600	KLH288
$\bar{\rho}_s$ [ $\Omega$ ]	2,73E+10	2,62E+10	2,74E+10	6,48E+10
$s^2$ [ $\Omega^2$ ]	6,70E+18	1,57E+18	4,03E+18	1,79E+18
$s$ [ $\Omega$ ]	2,59E+09	1,25E+09	2,01E+09	1,34E+09
$v$ [%]	9,48	4,79	7,32	2,07
IS dolní [ $\Omega$ ]	2,59E+10	2,55E+10	2,63E+10	6,41E+10
IS horní [ $\Omega$ ]	2,87E+10	2,69E+10	2,85E+10	6,55E+10



Obr. 41 Graf povrchových rezistivit kompozitů při napětí 100V

Jelikož je měření rezistivity závislé na teplotě a vlhkosti, byly zaznamenány okolní podmínky při měření:  $\varphi = 30 \%$ ,  $T = 22,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za těchto podmínek byla měřena i objemová rezistivita.

### 2.3.9 Objemová rezistivita

Pro měření objemové rezistivity kompozitu je nutné znát hodnotu jeho tloušťky. Dále je nutné znát plochu elektrod. Tyto hodnoty byly zadávány při měření objemové rezistivity do měřicího přístroje, poté je možné odečítat hodnoty objemové rezistivity z přístroje bez následného přepočítávání naměřených dat. Obdobně jako u povrchové rezistence pokud není možné zadat tloušťku kompozitu a plochu elektrod do měřicího přístroje, přepočítáme naměřený objemový odpor na objemovou rezistivitu podle vztahu [31]:

$$\rho_V = R_V \cdot \frac{S}{h} \quad (5)$$

kde:  $\rho_V$  ... objemová rezistivita [ $\Omega\text{cm}$ ]

$R_V$  ... objemový odpor [ $\Omega$ ]

$h$  ... tloušťka kompozitu [cm]

$S$  ... plocha elektrod [ $\text{cm}^2$ ]

Objemové rezistivity zkoumaných vzorků se základním statistickým zpracováním jsou uvedeny v tabulce 12. Z tabulky a grafu na obrázku 42 vyplývá, že nejvyšší objemové rezistivity bylo dosaženo u vzorku pryskyřice. Je to způsobeno již dříve zmíněnou vodivostí uhlíkových vláken, která měla vliv na snížení objemové rezistivity u vzorků s vlákny.

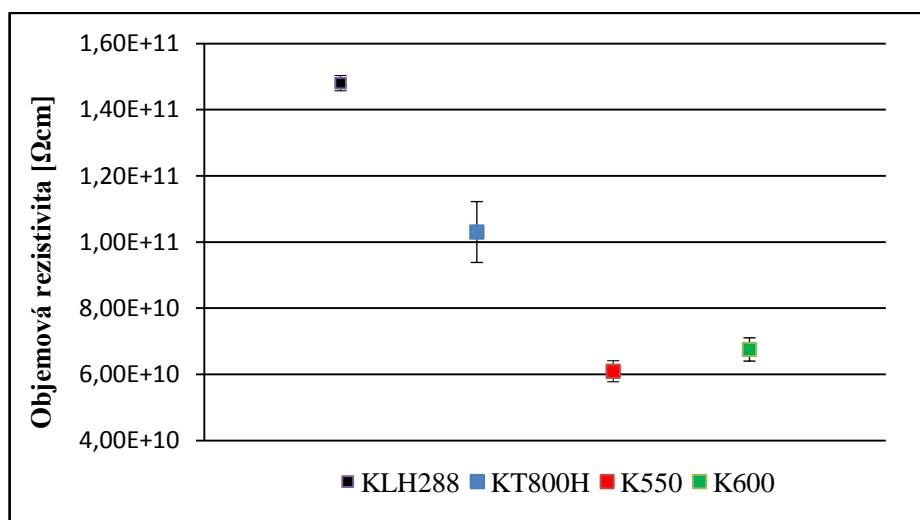
Oproti povrchové rezistivitě tu ovšem vidíme rozdíl v získaných výsledcích i mezi kompozity s původními vlákny a kompozity vyztuženými vlákny recyklovanými. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.1.4, při výrobě kompozitů z recyklovaných vláken byla vlákna méně rovnoměrně uspořádána v celém objemu vzorku oproti kompozitu s původními vlákny a jelikož se analyzovaná uhlíková vlákna vyznačují malým elektrickým odporem v podélném směru (zatímco v kolmém jsou nevodivá), mohlo mít právě toto uspořádání vliv na snížení výsledné objemové rezistivity u vzorků z těchto vláken. Další odchylky naměřených hodnot mohli být dány rozdílným obsahem

vzduchu v jednotlivých vzorcích. Na mikrofotografiích vyrobených kompozitů byly občas viditelné vzduchové mezery v jejich struktuře.

V případě požadavku vodivosti vyrobených kompozitů by bylo nutné použití jiné matrice a jiného uspořádání uhlíkových vláken.

Tab. 12 Statistika naměřených objemových rezistivit

Vzorek	KT800H	K550	K600	KLH288
$\bar{\rho}_v$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	1,03E+11	6,09E+10	6,75E+10	1,48E+11
$s^2$ [ $\Omega\text{cm}$ ] <sup>2</sup>	2,80E+20	3,32E+19	4,07E+19	1,78E+19
s [ $\Omega\text{cm}$ ]	1,67E+10	5,76E+09	6,38E+09	4,22E+09
v [%]	16,24	9,45	9,45	2,85
IS dolní [ $\Omega\text{cm}$ ]	9,38E+10	5,77E+10	6,40E+10	1,46E+11
IS horní [ $\Omega\text{cm}$ ]	1,12E+11	6,41E+10	7,10E+10	1,50E+11



Obr. 42 Graf objemových rezistivit kompozitů při napětí 100V

### 2.3.10 Mechanické vlastnosti kompozitů

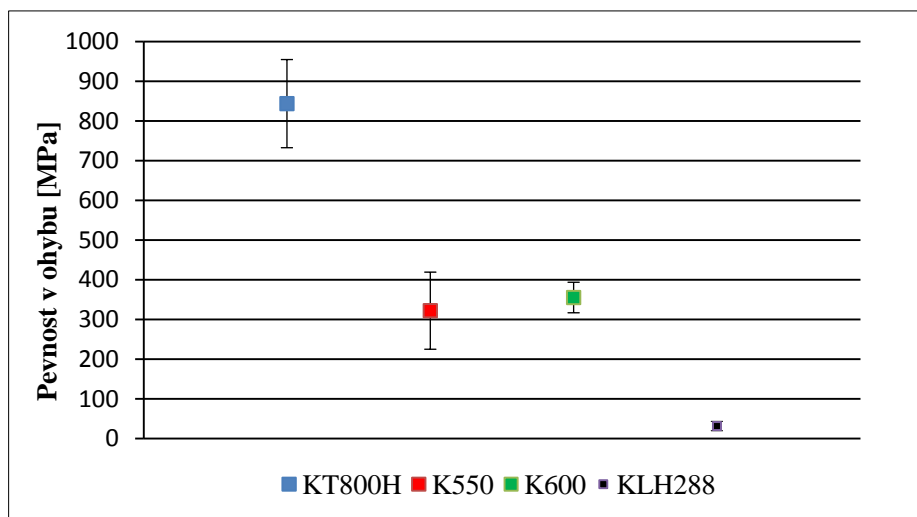
Pro stanovení pevnosti v ohybu a modulu pružnosti vyrobených kompozitů byla provedena zkouška třibodovým ohybem na Fakultě strojní TU v Liberci. Před vlastní zkouškou bylo nutné vyrobené kompozity nařezat na požadované rozměry pomocí stolní pily Einhell RT-TS 1825 U. Rozměry vzorků byly zadávány do příslušného softwaru spolu s dalšími parametry potřebnými ke stanovení pevnosti a modulu pružnosti. Statistika získaných výsledků pevností v ohybu je uvedena v následující



tabulce 13. U kompozitů s recyklovanými vlákny bylo dosaženo shodných výsledků. Došlo však k významnému poklesu tohoto parametru oproti kompozitu s původními vlákny (viz. obr. 43). Pro srovnání je v grafu také uvedena hodnota pevnosti vzorku pouze z pryskyřice.

Tab. 13 Statistika naměřených pevností v ohybu

Vzorek	KT800H	K550	K600	KLH288
$\bar{\sigma}_o$ [MPa]	843,51	322,11	355,22	31,55
$s^2$ [MPa] <sup>2</sup>	9330,58	7141,39	1120,57	106,81
s [MPa]	96,59	84,51	33,47	10,33
v [%]	11,45	26,24	9,42	32,76
IS [MPa]	<732,49;954,54>	<224,98;419,24>	<316,75;393,7>	<19,67;43,42>



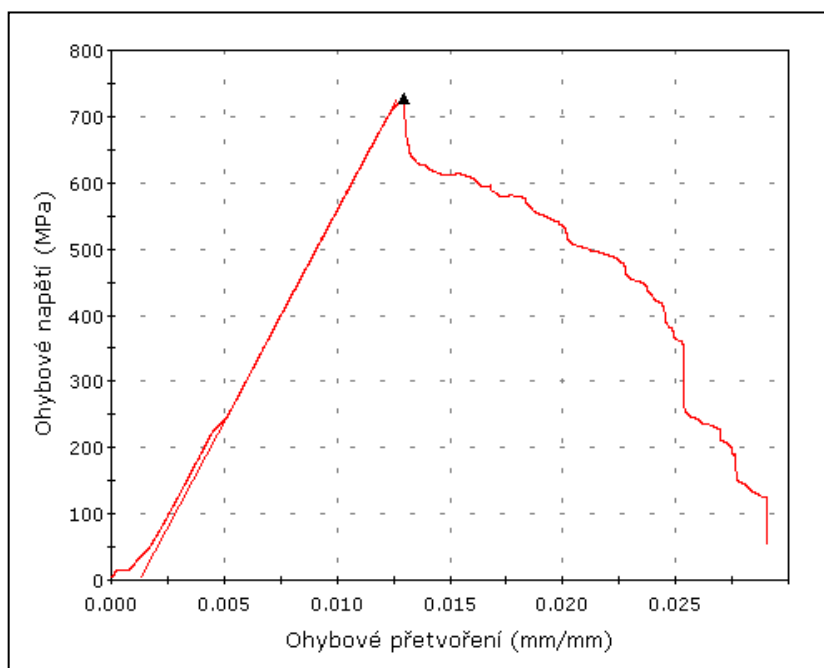
Obr. 43 Graf pevností v ohybu kompozitů

Hodnoty modulu pružnosti  $E$  testovaných kompozitů byly získány z oblasti namáhání v níž je lineární závislost průhybu na zatížení, přičemž záleželo na geometrii vzorku (viz. obr. 44).

Stejně jako tomu bylo u pevností v ohybu, tak i v případě modulu pružnosti, kompozity s recyklovanými vlákny dosáhli podobných výsledků a výsledná hodnota u vzorků KT800H byla daleko vyšší (viz. tab. 14 a graf na obr. 45). Opět je to ovlivněno strukturou těchto materiálů. Nejvyšší pevnost a modul mají vláknové kompozity s kontinuálními vlákny rovnoměrně uspořádanými ve směru namáhání. Tohoto uspořádání se daleko hůře dosahovalo u vzorků s recyklovanými vlákny. Další parametr



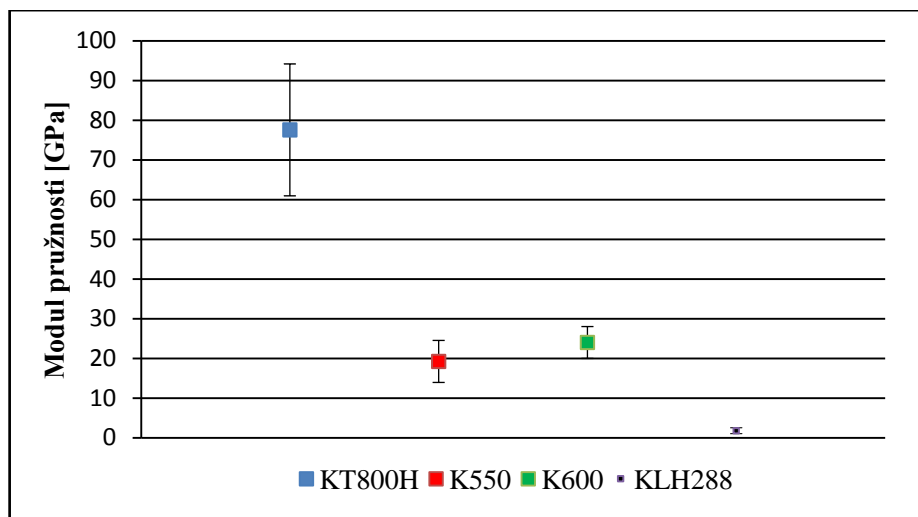
ovlivňující výsledné mechanické vlastnosti je objemové zastoupení vláken v jednotlivých vzorcích, které není rovnoměrné. Nižší pevnosti a moduly pružnosti u kompozitů s recyklovanými vlákny se ovšem daly předpokládat již po získání výsledků mechanických vlastností samostatných vláken. V případě vláken C550°C sice nedocházelo k významnému snížení těchto parametrů oproti vláknům původním, ale u kompozitů s těmito vlákny byly výsledné vlastnosti ovlivněny výše zmíněnými odlišnostmi ve struktuře kompozitních vzorků.



Obr. 44 Křivka závislosti průhybu na zatížení kompozitu KT800H

Tab. 14 Statistika naměřených modulů pružnosti

Vzorek	KT800H	K550	K600	KLH288
$\bar{E}$ [GPa]	77,53	19,21	23,99	1,76
$s^2$ [GPa] <sup>2</sup>	208,94	21,19	12,19	0,42
$s$ [GPa]	14,46	4,60	3,49	0,65
$v$ [%]	18,64	23,96	14,56	36,78
IS [GPa]	<60,92;94,15>	<13,92;24,50>	<19,97;28,00>	<1,01;2,49>



Obr. 45 Graf modulů pružnosti kompozitů

Na obrázku 46 je ukázána destrukce vzorku při zkoušce ohybem.



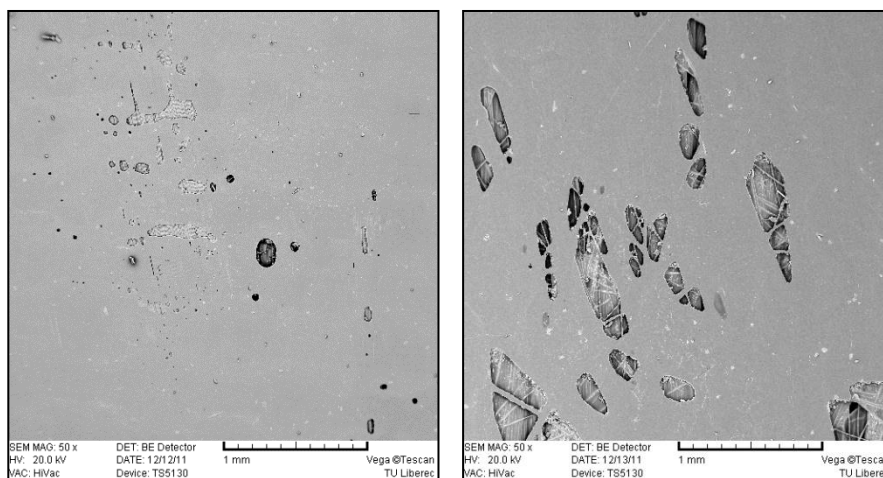
Obr. 46 Zobrazení destrukce kompozitního dílu při namáhání

### 2.3.11 Mikrostruktura kompozitů

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Vega byla vyhodnocena mikrostruktura vyrobených kompozitů a potvrzeny některé předpoklady plynoucí z jejich výroby a testování.

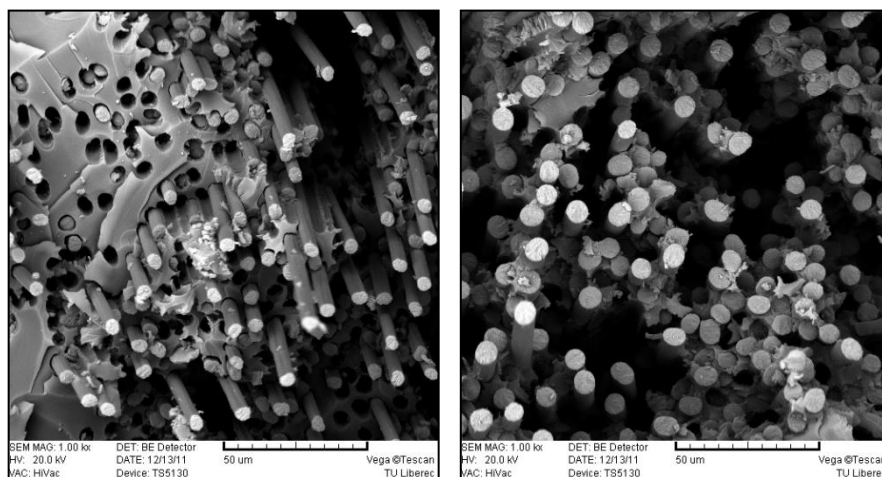
Povrchy zkoumaných vzorků jsou zobrazeny na obrázku 47. Na povrchu kompozitů KT800H a K600 se vyskytují různé trhliny a praskliny, které mohli být příčinou rozdílných výsledků získaných při měření kontaktních úhlů metodou přisedlé

kapky. Tyto defekty byly k vidění i u kompozitů vyztužených vlákny C550°C (viz. příloha D).



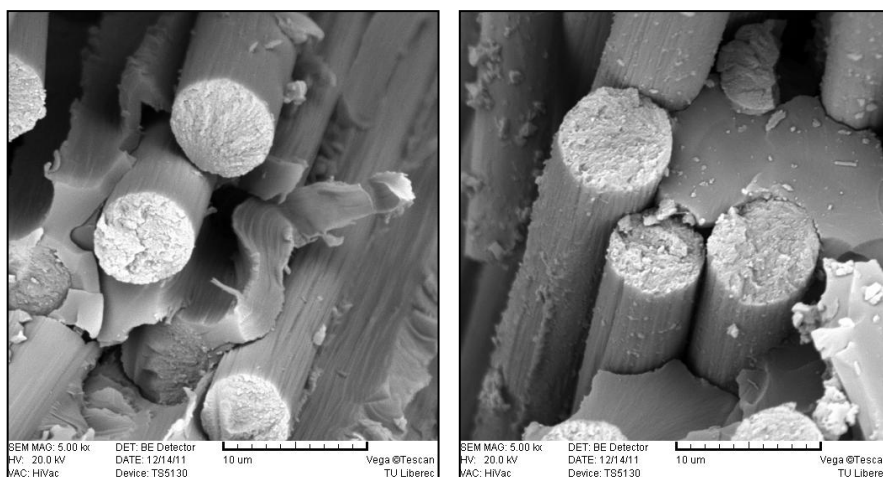
Obr. 47 Mikrofotografie povrchu kompozitů KT800H a K600

Na lomových plochách (obr. 48) můžeme vidět vytržení vláken z pryskyřice při zkoušce ohybem. Tmavá místa na snímcích jsou důsledkem větší hloubky vytržení vláken s pryskyřicí. Tento následek ohybové zkoušky je patrný i z obrázku 46. Na levém obrázku v levém horním rohu je také zřejmá nerovnoměrnost objemového zastoupení vláken v kompozitech, což jsme mohli pozorovat i na dalších fotografiích.



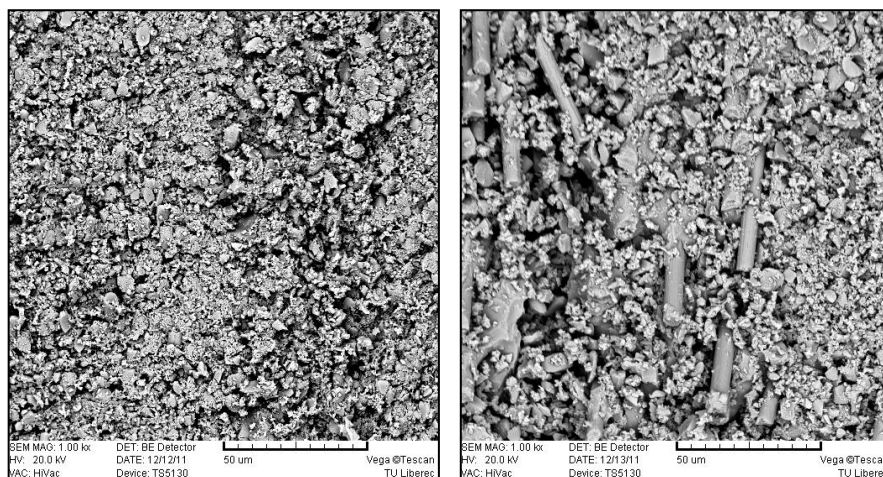
Obr. 48 Mikrofotografie lomových ploch kompozitů KT800H a K600

Na detailnějších snímcích vláken zobrazených na obrázku 49 můžeme opět vidět jemné rýhování typické pro tato vlákna a křehký lom způsobený destrukcí při ohybové zkoušce.



Obr. 49 Mikrofotografie lomu vláken v kompozitech K550 a K600

U vyrobených kompozitů byly také na REM Vega zkoumány jejich řezy. Na snímcích s těmito řezy na obr. 50 je patrný rozdíl ve struktuře mezi vzorkem s původními vlákny a vzorkem s vlákny recyklovanými. U kompozitů s recyklovanými vlákny bylo obtížněji zachováno jejich jednosměrné uspořádání. Z těchto i dalších snímků uvedených v příloze D bylo také prokázáno dobré prosycení výztuže použitou pryskyřicí.



Obr. 50 Mikrofotografie řezu kompozitů KT800H a K600

Mikrofotografie kompozitních vzorků nám prokázaly významné rozdíly v uspořádání vyztužujících vláken ve struktuře kompozitů s původními a recyklovanými vlákny. Porovnáme-li tyto výsledky zejména s mechanickými parametry studovaných materiálů, můžeme říci, že vliv uspořádání vláken je zřejmě mnohem důležitější, než samotné rozdíly ve vlastnostech původních a recyklovaných vláken.

## ZÁVĚR

Cílem předložené diplomové práce bylo zjistit, zda je možné uhlíková vlákna recyklovaná z kompozitu uhlík/epoxid využít pro stejné aplikace jako uhlíková vlákna původní (nerecyklovaná). Nejprve byly studovány vlastnosti samotných recyklovaných vláken, které byly srovnávány s vlákny nerecyklovanými. Byly analyzovány jejich geometrické, materiálové a mechanické parametry. Bylo zjištěno, že uhlíková vlákna recyklovaná při teplotě 550 °C vykazují srovnatelné vlastnosti s vlákny nerecyklovanými, zatímco vyšší teplota recyklace tyto vlastnosti výrazně zhoršuje.

Změny struktury vláken, způsobené procesem recyklace, byly dále studovány na mikrosnímcích uhlíkových vláken, kde u vláken recyklovaných při 550 °C nebylo ještě pozorováno poškození vláken, pouze se na jejich povrchu vyskytovali drobné částičky, které jsou zřejmě zbytky původní epoxidové pryskyřice. Povrch vláken recyklovaných při 600 °C už místy značné známky poškození vykazoval.

Vliv recyklace se ovšem výrazně projevil u vláken recyklovaných při technologii přípravy kompozitních vzorků. Recyklovaná vlákna byla totiž dodána bez jakékoliv povrchové úpravy v neuspořádaných chomáčích, což se projevilo zacucháváním vláken při jejich kladení do formy a nemožností dosáhnout rovnoměrného uložení vláken v kompozitu. Z hlediska technologie bych proto doporučila používat vlákna spíše ve formě tkaniny, která při recyklaci zachovává uspořádaná vlákna.

Problémy s uspořádáním recyklovaných vláken v kompozitních vzorcích byly zřejmě hlavními faktory, které ovlivnily výsledné vlastnosti zhotovených kompozitních vzorků. Zejména při testování jejich mechanických vlastností se ukázaly výrazné rozdíly ve sledovaných parametrech mezi kompozity s vlákny recyklovanými a původními. A to i přesto, že vstupní parametry vláken se u vláken recyklovaných při 550 °C příliš nelišily od vláken původních. Ze získaných mikrofotografií kompozitních vzorků se tedy domnívám, že daleko větší vliv na jejich vlastnosti mají problémy při jejich přípravě, než samotné vlastnosti recyklovaných uhlíkových vláken.

Pro další použití recyklovaných kontinuálních vláken bych proto doporučila tato vlákna buď po recyklaci povrchově upravit nebo je použít pro jiné technologie (nejlépe ve formě krátkých vláken), což by mohlo být předmětem dalšího výzkumu. Kontinuální recyklovaná vlákna bez dalších úprav bych doporučila zatím použít pouze tehdy, pokud

jsou recyklována ve formě tkaniny. I této problematice by mohly být věnovány další práce.

## LITERATURA

- [1] KRATOCHVÍL, Bohumil; ŠVORČÍK, Václav; VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 190 s. ISBN 80- 7080-568-4.
- [2] JANČÁŘ, Josef . *Úvod do materiálového inženýrství kompozitů* . 1. vyd. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 1999. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [3] KOŘÍNEK, Zdeněk . *Kompozity : vlákna* [online]. 2005 [cit. 2011-08-18]. Dostupné z WWW: < <http://www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf>>.
- [4] WIKIPEDIE : otevřená encyklopedie [online]. Stará archivovaná verze. 2009-07-11, 2011-01-30 [cit. 2011-08-18]. *Uhlíkové vlákno*. Dostupné z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Uhl%C3%ADkov%C3%A9\\_vl%C3%A1kno&oldid=4175655](http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Uhl%C3%ADkov%C3%A9_vl%C3%A1kno&oldid=4175655)>.
- [5] FITZER, E., MANOCHA, L.M., 1998. Carbon reinforcement and Carbon-Carbon Composites. Springer Verlag, Berlin.SAVAGE, Gary. *Carbon-Carbon Composites*. 1st ed. London : Chapman & Hall, 1993. 389 s. ISBN 0-412-36150-7.
- [6] GRÉGR, Jan; SLAVÍK, Martin; ŠILCOVÁ, Monika . *Povrch uhlíkových vláken* [online]. Liberec : Technická Univerzita v Liberci, 2007-05-06 [cit. 2011-08-18]. Dostupné z WWW:<<http://www.fp.tul.cz/kch/public/2page/Povrchuhlik.vlaken.pdf>>.
- [7] TOMKOVÁ, B., MILITKÝ, J., KOVAČIČ, V., FOŘŠTOVÁ, Z.: *Recycled carbon multifilaments – structural analysis and basic properties of carbon fibres*, WJOE 7(2) (2010), 235-241.
- [8] COMPOSITESWORLD [online].Gardner Publications, Inc, 2008 [cit. 2011-08-18]. *Carbon Fiber 2007 looks forward with optimism*. Dostupné z WWW: <<http://www.compositesworld.com/articles/carbon-fiber-2007-looks-forward-with-optimism>>.
- [9] LUCINTEL : Creating the Equation for Growth [online]. 2010-04 [cit. 2011-08-22]. *Growth Opportunities in Carbon Fiber Market 2010-2015*. Dostupné z WWW: <<http://www.lucintel.com/marketcarbon.aspx>>.
- [10] KOŘÍNEK, Zdeněk . *Kompozity : definice a historie kompozitů* [online]. 2005 [cit. 2011-08-22]. Dostupné z WWW: < <http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>>.
- [11] JCMA : The Japan Carbon Fiber Manufacturers Association [online]. 2011-07-25 [cit. 2011-08-22]. *Usage of Carbon Fibers*. Dostupné z WWW: <<http://www.carbonfiber.gr.jp/english/index.html>>.
- [12] KOŘÍNEK, Zdeněk . *Kompozity : matrice* [online]. 2005 [cit. 2011-08-22]. Dostupné z WWW: < <http://www.volny.cz/zkorinek/matrice.pdf>>.

- [13] GRÉGR, Jan . *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken*. Liberec : Technická univerzita v Liberci, Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická, 2004. 74 s. Dostupné z WWW: <[http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.1\\_zaverecne\\_zpravy/%5B3.1.09%5D.pdf](http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.1_zaverecne_zpravy/%5B3.1.09%5D.pdf)>
- [14] KOŘÍNEK, Zdeněk . *Kompozity : technologie* [online]. 2005 [cit. 2011-08-22]. Dostupné z WWW: <<http://www.volny.cz/zkorinek/technologie.pdf>>.
- [15] HAVEL-COMPOSITES [online]. 2005-12-30 [cit. 2011-08-22]. *Technologie výroby kompozitů*. Dostupné z WWW: <<http://www.havel-composites.com/clanky/4-Technologie/76-Technologie-jejich-popis-a-schemata.html>>.
- [16] AUTOSPEED [online]. Web Publications Pty Limited, 2007-06-22 [cit. 2011-08-22]. *Complete Guide to Composites, Part 6*. Dostupné z WWW: <[http://office.autospeed.com/cms/title\\_Complete-Guide-to-Composites-Part-6/A\\_108698/article.html](http://office.autospeed.com/cms/title_Complete-Guide-to-Composites-Part-6/A_108698/article.html)>.
- [17] PIMENTA , Soraia ; PINHO, Silvestre T. . *Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook*. Waste Management [online]. 2010, 31, [cit. 2011-08-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.ambientales.una.ac.cr/files/Dina/TAR/2011%20Pimenta.pdf>>.
- [18] RECYCLED CARBON FIBER Ltd : A member of the SCF group [online]. 2010 [cit. 2011-08-22]. *The World's First Commercial Scale Continuous Recycled Carbon Fibre Operation*. Dostupné z WWW: <<http://www.recycledcarbonfibre.com/sitemap.html>>.
- [19] ADHERENT TECHNOLOGIES, Inc.: *Recycling Technologies* [online]. 2011 [cit. 2011-8-22]. Dostupné z WWW:<[http://www.adherent-tech.com/recycling\\_technologies](http://www.adherent-tech.com/recycling_technologies)>.
- [20] STORHY: *Recycling of Carbon Fibre Composites from Hydrogen Storage Vessels* [online]. 2008 [cit. 2011-8-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.storhy.net/finalevnt/docs/C/PressureP9%20Recycling%20Carbon%20Fiber%20Composite%20H2%20Storage%20Vessels.pdf>>.
- [21] BIKE EUROPE: *Carbon: Recycling?* [online]. 11-01-2006, 12, [cit. 2011-8-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.bike-eu.com/public/file/archive/20060628-06bik001z012.pdf>>.
- [22] HYDE, Jason R., et al. *Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery*. ScienceDirect : Composites [online]. 20.6.2005, 37, [cit. 2011-8-22]. Dostupný z WWW:<[http://infolib.hua.edu.vn/Fulltext/ChuyenDe/ChuyenDe07/CDe407/2TreatmentResidue310\\_16.pdf](http://infolib.hua.edu.vn/Fulltext/ChuyenDe/ChuyenDe07/CDe407/2TreatmentResidue310_16.pdf)>.
- [23] TORAY: Toray Carbon Fibers America, Inc. [online]. 2008 [cit. 2011-12-01]. Dostupné z WWW: <<http://www.toraycfa.com/>>.



- [24] VALEŠ, M., ŠTEKNER, B., CIHELNÍK, K., GRÉGR, J., KOVAČIČ, V. *Composite recycling – technology, recycles, their parameters and possible application*. Czech airspace proceedings 2007 (3)
- [25] HAVEL COMPOSITES : *Epoxidová pryskyřice LH 288* [online]. 2009-02-02 [cit. 2011-12-01]. Dostupné z WWW: <<http://www.havel-composites.com/proddocs/TL%20Laminacni%20pryskyrice%20%20LH%20288.pdf>>.
- [26] KOVAČIČ, Vladimír. *Zkoušení textilií*. Liberec: Technická Univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Katedra textilních materiálů, 2008.
- [27] INTERNÍ MATERIÁLY. Liberec: Technická Univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Katedra textilních materiálů, 2009.
- [28] ČSN EN ISO/IEC 17025:2001 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří. ČSN, 2001.
- [29] RUCKÁ, Monika. *Povrchové vlastnosti kompozitních materiálů s pletenou čedičovou a skleněnou výztuží*. Liberec, 2009. 82 s. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta textilní.
- [30] NIS-Elements Verze 2.30 : Uživatelská příručka. 2006. s. 115.
- [31] MARŠÁLKOVÁ, Miroslava. *Elektrické chování textilií s antistatickými vlastnostmi a způsoby jejich hodnocení*. Liberec, 2008. 115 s. Dizertační práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta textilní.
- [32] ZKOUŠKA OHYBEM [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. 2008 [cit. 2011-12-04]. Dostupné z WWW: <[www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha9.doc](http://www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha9.doc)>.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Synergické chování složek kompozitu
- Obr. 2 Postup výroby uhlíkového vlákna z PAN
- Obr. 3 Model uspořádání grafenových rovin ve struktuře uhlíkových vláken  
1. sloupec vlákna z PAN, 2. a 3. sloupec vlákna z mezofázových smol
- Obr. 4 Dlouhodobý světový růst spotřeby uhlíkových vláken
- Obr. 5 Boeing 787 “Dreamliner” sestávající se z 50 % CFRP
- Obr. 6 Výroba sendvičových panelů pultruzí se vstřikováním
- Obr. 7 Výroba prepregu SMC-R
- Obr. 8 Schéma technologie RTM
- Obr. 9 Technologie navíjení
- Obr. 10 Technologie RFI
- Obr. 11 Technologie IM
- Obr. 12 Hlavní technologie recyklace CFRP: (a) mechanická recyklace, (b) obnova vláken
- Obr. 13 Reaktor pro proces katalytické přeměny
- Obr. 15 Schéma oxidace ve fluidním lůžku
- Obr. 16 Schéma toku superkritického propanolu
- Obr. 17 Experimentální systém pro teplotní rozklad vláknových termosetových kompozitů ve VZLÚ, a.s., Praha
- Obr. 18 Formy vyseparované vlákenné výztuže z kompozitů
- Obr. 19 Závislost modulu kompozitu uhlík/epoxid na objemovém zaplnění vláken
- Obr. 20 Forma s vlákny a pryskyřicí před a po uzavření
- Obr. 21 Lanametr
- Obr. 22 LabTest 2.010
- Obr. 23 Vega fy TESCAN
- Obr. 24 Grafické zobrazení úhlu smáčení
- Obr. 25 Měřicí aparatura pro zjišťování úhlu smáčení
- Obr. 26 Tříelektrodový koncentrický systém pro měření povrchové a objemové resistivity plošných textilií
- Obr. 27 Zapojení elektrod pro měření: a) objemového odporu, b) povrchového odporu
- Obr. 28 Tříbodové zatěžování
- Obr. 29 Graf průměrů vláken

- Obr. 30 Graf měrné hmotnosti vláken
- Obr. 31 Pracovní křivka vlákna T800H (vzorek č.3)
- Obr. 32 Pracovní křivka vlákna T800H (vzorek č.2)
- Obr. 32 Graf pevností vláken v tahu
- Obr. 33 Graf modulů vláken
- Obr. 34 Mikrofotografie vlákna T800H
- Obr. 35 Mikrofotografie vlákna C550°C
- Obr. 36 Mikrofotografie vlákna C600°C
- Obr. 37 Vzorek vlákenné vrstvy
- Obr. 38 Časová sekvence obrazů při smáčení vlákenné vrstvy z vláken C550°C
- Obr. 39 Měření úhlu smáčení
- Obr. 40 Graf průměrných úhlů smáčení
- Obr. 41 Graf povrchových rezistivit kompozitů při napětí 100V
- Obr. 42 Graf objemových rezistivit kompozitů při napětí 100V
- Obr. 43 Graf pevností v ohybu kompozitů
- Obr. 44 Křivka závislosti průhybu na zatížení kompozitu KT800H
- Obr. 45 Graf modulů pružnosti kompozitů
- Obr. 46 Zobrazení destrukce kompozitního dílu při namáhání
- Obr. 47 Mikrofotografie povrchu kompozitů KT800H a K600
- Obr. 48 Mikrofotografie lomových ploch kompozitů KT800H a K600
- Obr. 49 Mikrofotografie lomu vláken v kompozitech K550 a K600
- Obr. 50 Mikrofotografie řezu kompozitů KT800H a K600

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Globální poptávka po uhlíkových vláknech v tunách
Tab. 2	Základní parametry uhlíkového vlákna T800H
Tab. 3	Vzorky uhlíkových vláken dodané VZLÚ, a.s.
Tab. 4	Vlastnosti pryskyřice
Tab. 5	Značení vyrobených vzorků
Tab. 6	Statistika naměřených průměrů vláken
Tab. 7	Statistika naměřených měrných hmotností vláken
Tab. 8	Průměrné hodnoty síly $F$ [N] a prodloužení $\Delta l$ [mm]
Tab. 9	Počítané parametry vláken
Tab. 10	Statistika naměřených kontaktních úhlů
Tab. 11	Statistika naměřených povrchových rezistivit
Tab. 12	Statistika naměřených objemových rezistivit
Tab. 13	Statistika naměřených pevností v ohybu
Tab. 14	Statistika naměřených modulů pružnosti

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A:	Naměřené materiálové a mechanické parametry vláken
Příloha B:	Vypočtené materiálové a mechanické parametry vláken Grafy: jemnost vláken, měrná síla vláken, tažnost vláken
Příloha C:	Naměřené elektrické a mechanické parametry kompozitů
Příloha D:	Mikrofotografie kompozitů

## PŘÍLOHA A:

### Naměřené materiálové a mechanické parametry vláken

#### Naměřené hustoty vláken

hustota vláken $\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	T800H	C550°C	C600°C
1.	1,8418	1,6614	1,4249
2.	1,8558	1,7371	1,6335
3.	1,8350	1,6481	1,7978
4.	1,8158	1,7336	1,6183
5.	1,8377	1,6696	1,5432
6.	1,8258	1,6981	1,6183
7.	1,8558	1,6478	1,6183
8.	1,8003	1,6581	1,6183
9.	1,8532	1,6891	1,6183
10.	1,8101	1,6991	1,6183

#### Prodloužení vláken při přetrhu $\Delta l$ [mm]

vlákno	T800H	C550°C	C600°C
prodloužení $\Delta l$ [mm]	0,25	0,22	0,17
rozptyl $s^2$ [mm <sup>2</sup> ]	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
směrodatná odchylka $s$ [mm]	0,05	0,04	0,04
variační koeficient $v$ [%]	21,37	21,62	23,84
IS [mm]	<0,231;0,259>	<0,214;0,23>	<0,164;0,179>

#### Síla při přetrhu $F$ [N]

vlákno	T800H	C550°C	C600°C
síla $F$ [N]	0,114	0,093	0,055
rozptyl $s^2$ [N <sup>2</sup> ]	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$7,23 \cdot 10^{-4}$	$5,73 \cdot 10^{-4}$
směrodatná odchylka $s$ [N]	0,044	0,027	0,024
variační koeficient $v$ [%]	38,596	29,032	43,636
IS [N]	<0,105;0,123>	<0,088;0,098>	<0,051;0,059>

## PŘÍLOHA B:

### Vypočtené materiálové a mechanické parametry vláken

#### Pevnost v tahu $\sigma$ [GPa]

vlákno	T800H	C550°C	C600°C
pevnost v tahu $\bar{\sigma}$ [GPa]	5,755	4,987	3,237
rozptyl $s^2$ [GPa <sup>2</sup> ]	6,146	3,695	2,351
směrodatná odchylka $s$ [GPa]	2,479	1,9223	1,5332
variační koeficient $v$ [%]	43,075	38,545	47,368
IS [GPa]	<5,279;6,231>	<4,623;5,352>	<2,942;3,53>

#### Jemnost $T$ [tex]

vlákno	T800H	C550°C	C600°C
jemnost $\bar{T}$ [tex]	0,0379	0,0342	0,0288
rozptyl $s^2$ [tex <sup>2</sup> ]	$5,95 \cdot 10^{-5}$	$9,54 \cdot 10^{-5}$	$4,97 \cdot 10^{-5}$
směrodatná odchylka $s$ [tex]	0,0077	0,0098	0,0071
variační koeficient $v$ [%]	20,32	28,65	24,653
IS [tex]	<0,0364;0,039>	<0,0323;0,036>	<0,0274;0,030>

#### Měrná síla $F_s$ [N/tex]

vlákno	T800H	C550°C	C600°C
měrná síla $\bar{F}_s$ [N/tex]	3,129	2,940	2,281
rozptyl $s^2$ [N <sup>2</sup> /tex <sup>2</sup> ]	1,776	1,220	0,910
směrodatná odchylka $s$ [N/tex]	1,333	1,105	0,954
variační koeficient $v$ [%]	42,601	37,585	41,83
IS [N/tex]	<2,873;3,385>	<2,730;3,149>	<2,103;2,459>

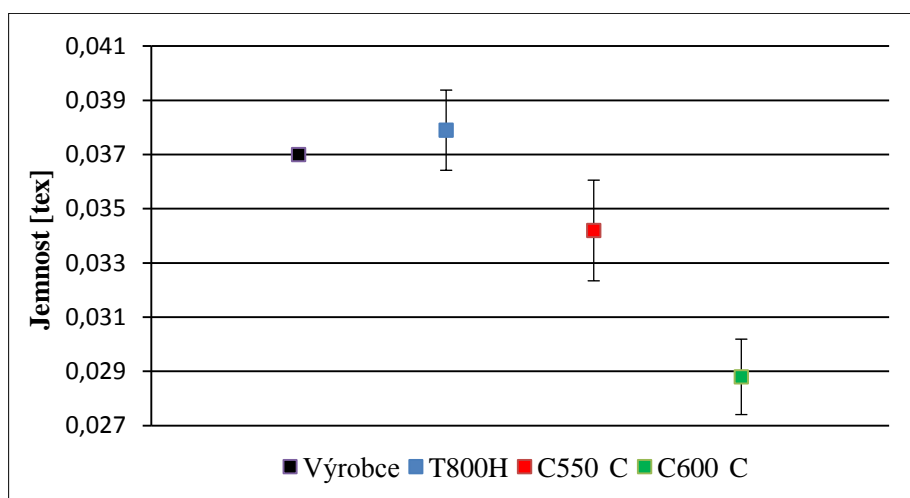
#### Tažnost $\varepsilon$ [%]

vlákno	T800H	C550°C	C600°C
tažnost $\bar{\varepsilon}$ [%]	2,48	2,22	1,72
rozptyl $s^2$ [%] <sup>2</sup>	0,287	0,238	0,148
směrodatná odchylka $s$ [%]	0,54	0,49	0,39
variační koeficient $v$ [%]	21,774	22,07	22,67
IS [%]	<2,376;2,584>	<2,127;2,313>	<1,644;1,796>

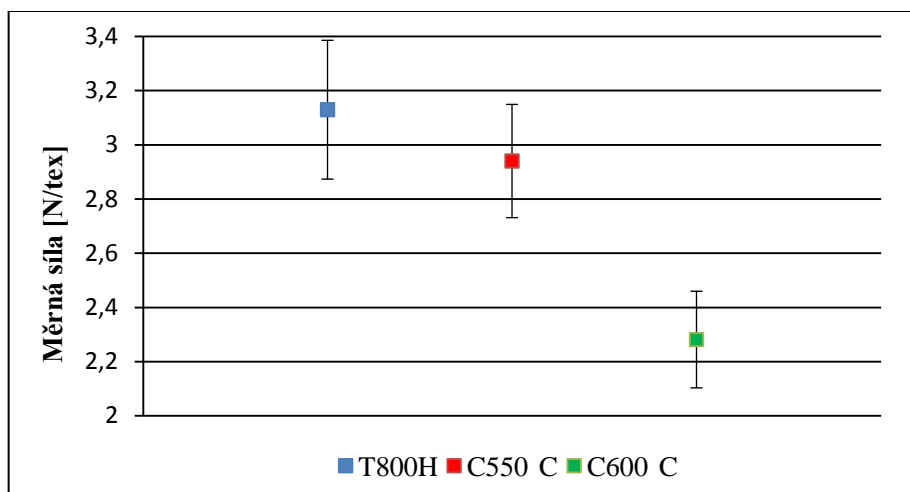
#### Modul $E$ [GPa]

vlákno	T800H	C550°C	C600°C
modul $\bar{E}$ [GPa]	242,48	235,26	197,87
rozptyl $s^2$ [GPa <sup>2</sup> ]	124,59	99,13	97,492
směrodatná odchylka $s$ [GPa]	111,62	99,57	98,74
variační koeficient $v$ [%]	46,03	42,32	49,9
IS [GPa]	<221,03;263,9>	<216,39;254,1>	<178,52;217,2>

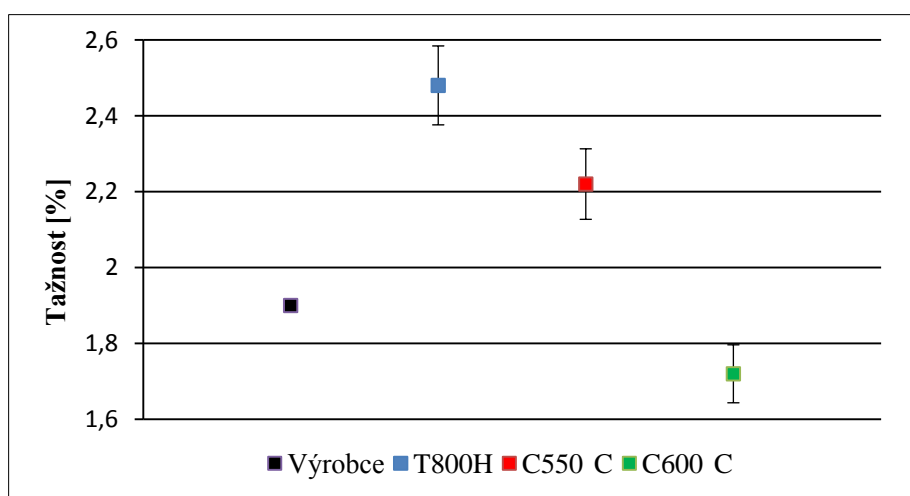
## Grafy: jemnost vláken, měrná síla vláken, tažnost vláken



Obr. Graf jemností vláken



Obr. Měrná síla vláken



Obr. Graf tažností vláken

## PŘÍLOHA C:

### Naměřené elektrické a mechanické parametry kompozitů

Povrchová rezistivita  $\rho_s$  [ $\Omega$ ] a objemová rezistivita  $\rho_v$  [ $\Omega\text{m}$ ]

	KT800H		K550		K600		KLH288	
	$\rho_s$	$\rho_v$	$\rho_s$	$\rho_v$	$\rho_s$	$\rho_v$	$\rho_s$	$\rho_v$
1.	3,05E+10	8,27E+10	2,48E+10	5,37E+10	2,76E+10	6,94E+10	6,58E+10	1,42E+11
2.	3,06E+10	9,64E+10	2,75E+10	5,90E+10	2,86E+10	7,04E+10	6,42E+10	1,51E+11
3.	2,91E+10	9,99E+10	2,51E+10	6,37E+10	2,85E+10	8,66E+10	6,60E+10	1,54E+11
4.	2,52E+10	9,83E+10	2,76E+10	6,60E+10	2,60E+10	6,59E+10	6,66E+10	1,43E+11
5.	2,86E+10	9,21E+10	2,50E+10	6,11E+10	2,19E+10	6,10E+10	6,29E+10	1,47E+11
6.	2,62E+10	9,87E+10	2,55E+10	6,14E+10	2,92E+10	6,73E+10	6,47E+10	1,49E+11
7.	2,92E+10	1,46E+11	2,56E+10	6,48E+10	2,67E+10	6,03E+10	6,53E+10	1,42E+11
8.	2,05E+10	8,95E+10	2,57E+10	6,65E+10	2,59E+10	6,09E+10	6,51E+10	1,46E+11
9.	2,53E+10	9,99E+10	2,49E+10	6,78E+10	2,87E+10	6,74E+10	6,21E+10	1,52E+11
10.	2,89E+10	1,26E+11	2,57E+10	5,08E+10	2,98E+10	6,25E+10	6,42E+10	1,46E+11
11.	2,63E+10	9,83E+10	2,83E+10	5,68E+10	2,65E+10	7,25E+10	6,49E+10	1,51E+11
12.	2,92E+10	1,26E+11	2,60E+10	5,07E+10	2,69E+10	6,69E+10	6,52E+10	1,53E+11
13.	2,68E+10	1,04E+11	2,60E+10	5,91E+10	2,94E+10	6,84E+10	6,38E+10	1,54E+11
14.	2,66E+10	9,06E+10	2,60E+10	6,77E+10	2,65E+10	6,64E+10	6,38E+10	1,45E+11
15.	2,63E+10	9,52E+10	2,87E+10	6,37E+10	2,91E+10	6,71E+10	6,71E+10	1,50E+11



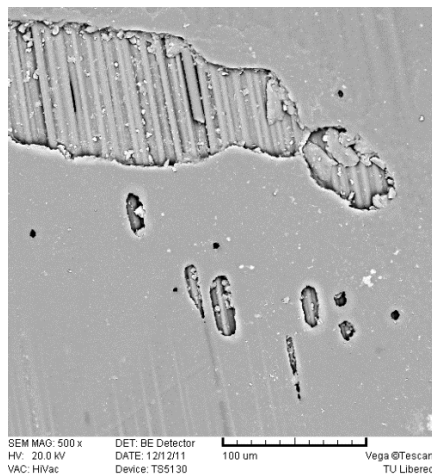
**Pevnost v ohybu  $\sigma_o$  [MPa]**

<b><math>\sigma_o</math> [MPa]</b>	<b>KT800H</b>	<b>K550</b>	<b>K600</b>	<b>KLH288</b>
1.	926.890	249.197	311.607	38.685
2.	883.603	290.299	372.914	24.472
3.	927.263	258.363	341.114	24.085
4.	751.666	361.717	350.079	18.544
5.	728.129	350.970	300.405	41.347
6.	926.380	249.197	311.607	35.685
7.	884.553	290.299	372.916	25.472
8.	927.264	258.263	341.011	23.085
9.	752.323	461.717	350.045	18.541
10.	728.232	450.970	350.410	44.342
11.	926.890	249.130	311.441	34.683
12.	883.622	290.232	372.014	25.473
13.	927.263	258.311	341.114	23.086
14.	751.666	361.822	350.011	17.545
15.	729.129	450.323	411.304	42.341
16.	921.890	349.333	310.607	34.682
17.	893.622	290.299	372.802	25.473
18.	927.262	358.363	341.114	26.084
19.	751.601	361.717	350.080	17.533
20.	728.130	450.970	401.405	45.355
21.	926.888	249.197	312.609	37.692
22.	888.601	490.299	372.914	26.481
23.	927.263	258.363	346.114	28.065
24.	751.666	361.717	352.078	15.523
25.	728.129	350.970	400.411	39.344
26.	926.890	249.121	311.614	37.675
27.	883.603	390.287	373.954	23.473
28.	927.262	258.397	349.125	24.082
29.	751.601	461.788	350.088	18.533
30.	723.221	450.933	405.403	41.351

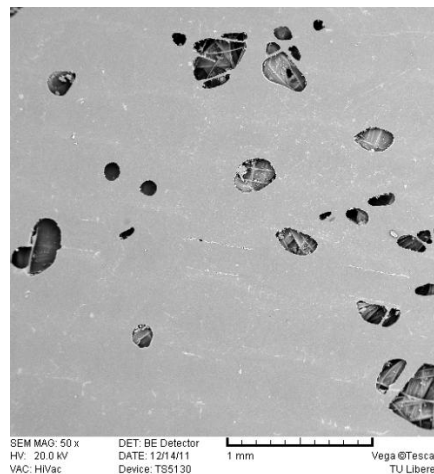
### Modul pružnosti $E$ [GPa]

$E$ [GPa]	KT800H	K550	K600	KLH288
1.	90335.86	16327.04	22747.05	2295.81
2.	83568.08	14407.67	23018.63	1743.98
3.	89843.51	18527.61	21034.08	846.66
4.	60279.48	20410.84	30051.24	1785.92
5.	63767.25	26386.28	23082.42	1606.98
6.	90205.86	16327.12	22747.22	2295.99
7.	83228.08	14407.65	23018.31	1743.98
8.	89323.51	18527.61	21034.11	846.77
9.	60289.48	20410.82	30051.31	1985.55
10.	63887.25	26386.19	23082.54	2106.61
11.	90225.12	16327.12	22747.11	2255.81
12.	83618.11	14407.41	23018.41	743.21
13.	89913.59	18527.55	21034.12	846.55
14.	60219.33	20410.74	30051.12	1787.45
15.	63717.45	26386.21	23082.35	2607.66
16.	90815.45	16327.22	22747.01	2294.55
17.	83488.11	14407.88	23018.55	743.99
18.	89923.45	18527.45	21034.11	846.66
19.	60213.49	20410.77	30051.26	978.78
20.	63227.25	26386.31	23082.48	2606.71
21.	90145.74	16327.11	22747.11	995.55
22.	83518.11	14407.65	23018.55	743.88
23.	89333.52	18527.44	21034.21	846.77
24.	60280.44	20410.78	30051.33	785.92
25.	63717.22	26386.21	23082.12	2606.71
26.	90115.88	16327.44	22747.01	695.41
27.	83448.07	14407.55	23018.12	743.98
28.	89793.56	18527.62	21034.11	846.54
29.	60219.55	20410.88	30051.10	785.88
30.	63817.31	26386.26	23082.45	2606.55

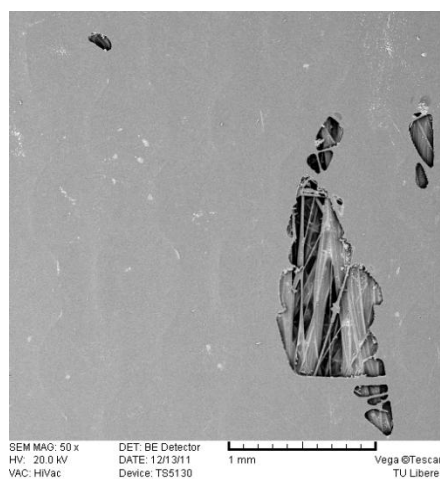
**PŘÍLOHA D:**  
**Mikrofotografie kompozitů**  
**Mikrofotografie povrchu kompozitů**



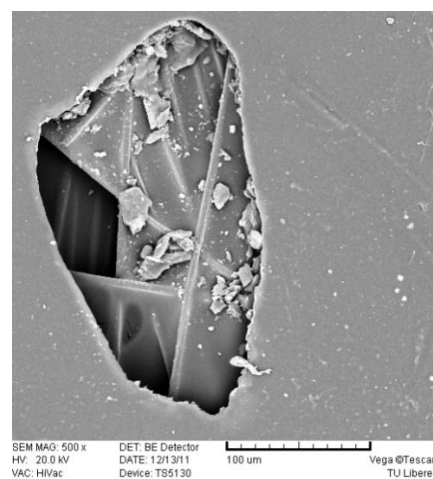
**KT800H**



**K550**

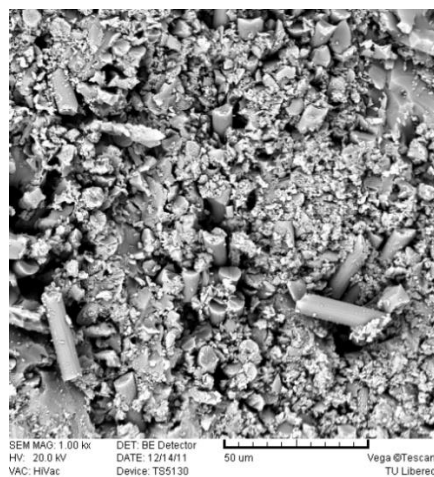


**K600**

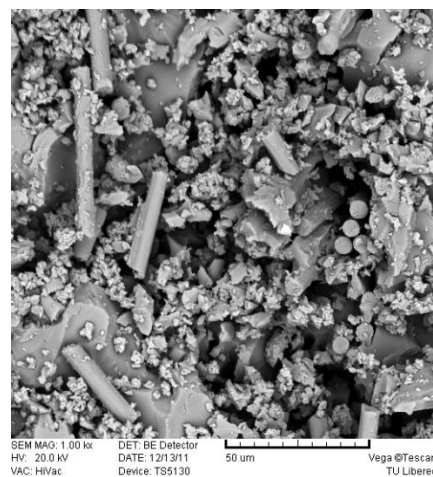


**K600**

**Mikrofotografie řezu kompozitů**

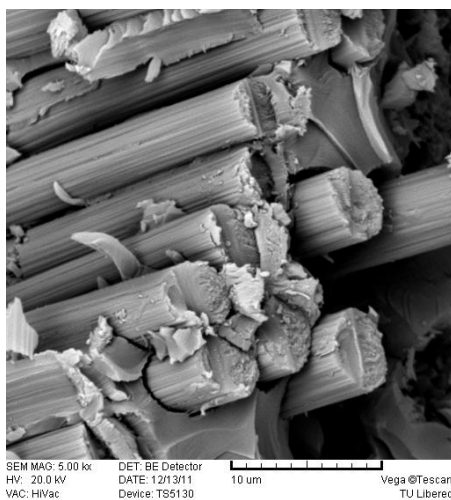


**K550**

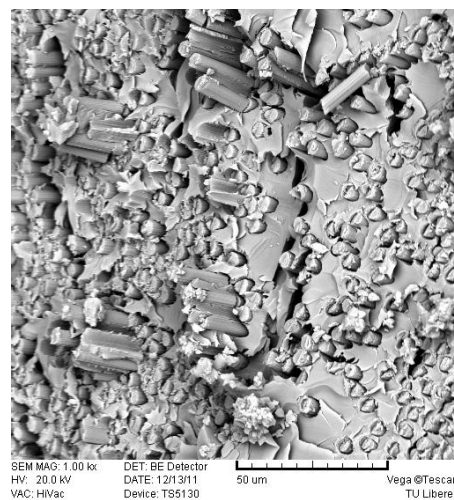


**K600**

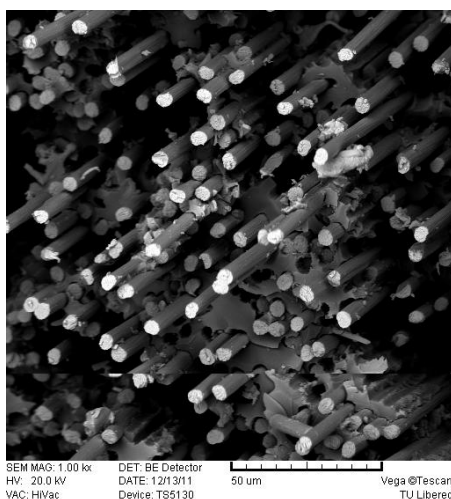
## Mikrofotografie lomů kompozitů



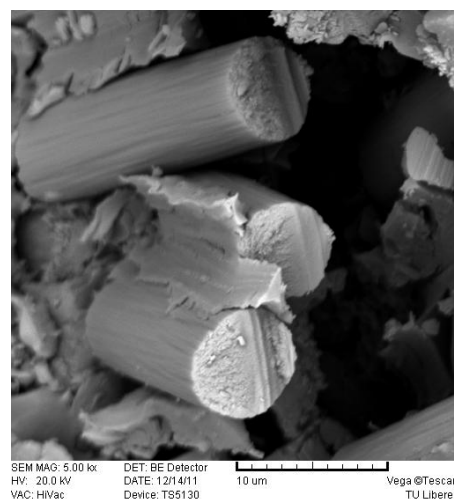
KT800H



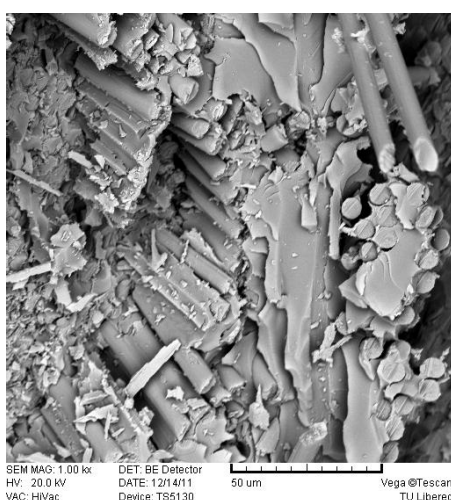
KT800H



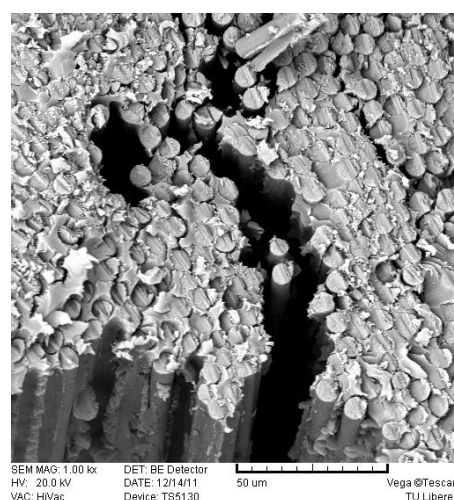
KT800H



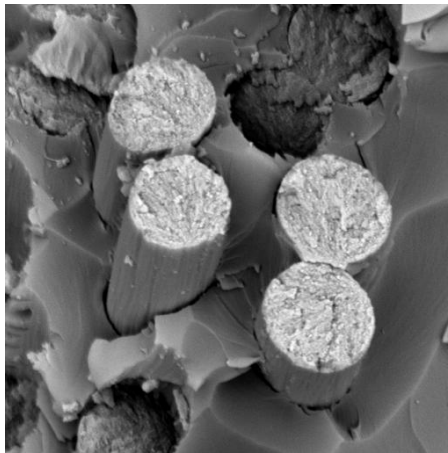
K550



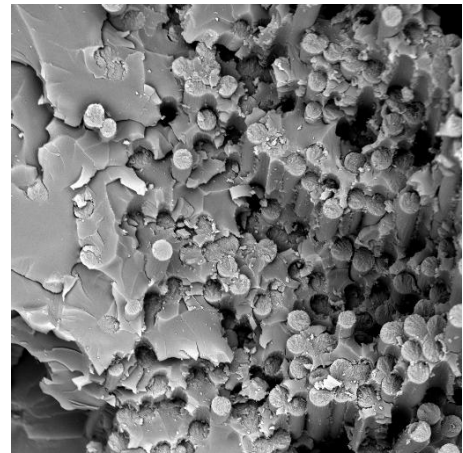
K600



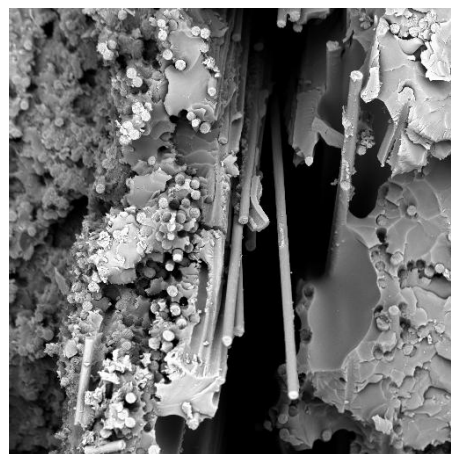
K600



K600



K600



K600